

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



**ARQUEOMETRÍA, CONSERVACIÓN Y
RESTAURACIÓN DE LOS METALES DORADOS
MEDIEVALES.**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

Jorge Chamón Fernández

Bajo la dirección de los doctores

Joaquín Barrio Martín
Antonio José Criado Portal

Madrid, 2010

ISBN: 978-84-693-8330-8

© Jorge Chamón Fernández, 2010

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E INGENIERÍA METALÚRGICA

***ARQUEOMETRÍA, CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DE LOS
METALES DORADOS MEDIEVALES***



Presentada por:

JORGE CHAMÓN FERNÁNDEZ

Directores:

Prof. JOAQUÍN BARRIO MARTÍN

Prof. ANTONIO JOSÉ CRIADO PORTAL

19 de Noviembre de 2009, Madrid



A Maria,

Dijo un hombre a otro:

-Con la marea alta, hace mucho tiempo, escribí con mi cayado, unas líneas en la arena. Y la gente aún se detiene para leerlas y cuida mucho de que no se borren.

Y el otro hombre dijo:

-Yo también escribí unas líneas en la arena, pero lo hice con la marea baja. Y las olas del inmenso mar las borrarán y breve fue su vida. Pero dime: ¿qué fue lo que tú escribiste?

Y el primer hombre respondió:

-Escribí "Soy lo que soy". ¿Y tú que escribiste?

Y el otro hombre dijo:

-Escribí esto: "Soy una gota de este mar inmenso".

Kahlil Gibran, El vagabundo. 1932



Agradecimientos

La realización de este trabajo se debe en buena medida a lo mucho que he aprendido de la gente que forma parte de mi vida, tanto en lo profesional como en lo personal. Por tanto he de agradecer mucho a gran cantidad de personas. Me resulta muy placentero empezar por mi mentor, maestro y amigo el Prof. Antonio Criado con el que dí mis primeros pasos en el querido mundo de los materiales arqueológicos y con el que espero dar muchos más en esta caminata que es la vida. He de agradecer también al Prof. Joaquín Barrio la confianza y la libertad que siempre ha depositado en mí, así como que me diese la oportunidad de conocer el área de restauración de materiales arqueológicos.

Realizar la tesis en dos centros UAM (Filosofía y letras) y UCM (Químicas) ha sido una experiencia muy enriquecedora pues me ha permitido conocer estos dos mundos, el de la química y el de la arqueología, que estoy seguro que en futuro llegarán a ser uno. No puedo dejar de agradecer a todos los profesores que me han brindado no sólo sus conocimientos sino su compañerismo y amistad. Debo empezar por el profesor, tutor y compañero Juan Antonio Martínez y los profesores de la UCM donde me especialicé y fueron ellos los responsables de toda la ciencia de materiales que conozco, al catedrático Ángel Pardo, a la profesora Concha Merino, Jesús Muñoz, Felisa Gonzalez, Marisa Blazquez, Regino Sáez Puche y Luis Bañares. También debo agradecer a los profesores del Departamento de Arqueología y Prehistoria de la UAM donde he compartido con ellos gran parte de experiencias muy enriquecedoras, al profesor Alfredo Mederos, Ángel Fuentes, Carmen Gutierrez, Salvador Rovira, Fernando Quesada, Catalina Galán, Raquel Castelo, al catedrático Juan Blaquez, al profesor Luis Berrocal, Alberto Canto al catedrático Manuel Bendala, Javier Baena, Carmen Fernández Ochoa, al profesor Sergio Martinez Lillo, Corina Liseau y a la restauradora Ana Isabel Pardo.

Debo agradecer con una mención muy especial durante el transcurso de esta tesis, la ayuda desinteresada y conocimiento aportado de ciertos especialistas: Ingeniero Marco Ferretti, con el que compartí en Roma una muy grata experiencia (qué espero se repita pronto), por su ayuda en fluorescencia de rayos X. Al doctor Abel Sanz por su ayuda con el LIBS, al doctor Manuel Retuerce y al Parque Arqueológico de Alarcos, por su ayuda y por poder trabajar con el material procedente de Calatrava la Vieja, al profesor Aurelio Climent, a la doctora María Dolores Ynsa y la doctora Carolina Gutiérrez por los análisis IBA, al profesor Franciso Gómez Tablas por su ayuda en el horno de plasma, al doctor Fernando Viejo y doctor Raúl Arrabal (compañeros del metal) por enseñarme lo que sé de microscopía electrónica.

También debo agradecer la presencia, discusiones científicas y opiniones profesionales de las siguientes personas: agradezco al doctor Emilio Cano por su ayuda en electroquímica, al Profesor Jose Manuel Mota y al Profesor Rafael Calaverés, a la Doctora Esther Bravo, al Doctor Chrisitan Dietz. A la microscopista Esperanza Salvador, así como los microscopistas Esteban Urones y Adrián Gómez.

Merece mi más sincero agradecimiento las personas más cercanas que me han apoyado desde el primer momento que les comuniqué que quería dedicarme a la investigación y me han apoyado en mis momentos difíciles y he disfrutado con ellos en los momentos felices de esta larga carrera, es decir, mi familia. A mi padre Rafael Chamón y a mi madre Mari-Luz Fernández, a mi hermano Eduardo Chamón, a mi abuela Eloina Álvarez.

Mirando atrás y viendo el trabajo de los últimos 50 meses, buena parte de ellos en el Departament de Arqueologia y Prehistoria de la UAM, veo de forma clara a mis compañeros que han estado junto a mi en la investigación y en el plano personal, a los cuales no tengo suficientes palabras para agradecerles el tiempo compartido y su trabajo en el día a día: Ana Isabel Pardo (gracias por ser como eres, por cierto si sales dos veces es porque te agradezco doblemente), Margarita Arroyo (compañera del láser), Elena Catalán (no vamos a hacer un problema de esto), así como el resto de la gente que he conocido en el laboratorio, María Reyes (por su sonrisa), Ignacio Martín (a la caza de la traza), Diana Lafuente (supercritico), Maribel Martinez, Ton Ferreira (oye tío), Nacho Soriano (tu calma te precede), Marta Ramos (todo un lujo de oriente), Eduardo Kavanagh (un ejemplo de optimismo), Begoña Cadiñanos (los macedonios no son griegos), Lucía López-Polín (limpia tus huesos) Sagrario Molina y M^a Cruz (Egipto no tiene edad).

Mirando más allá de los últimos 50 meses, debo agradecer también a mis compañeros de doctorado, compañeros de la carrera y amigos, porque también sus acciones tienen su eco en esta tesis, mis compañeros de arqueometría Laura García y Antonio Javier Criado, Mariola Pantoja, la doctora Emilse Coy, a Miguel Pilo (un fenómeno), doctora Gómez Sánchez (¿cómo se vivirá en Berlín?), doctor Jaime López de la Osa (mucho vivido juntos), su mujer Gema, a Laura Burgos (también a Hugo), a Elena López, Javier Guzmán (voy a sacar el látigo de 7 colas), a Federico (qué grande eres), Isidoro Poveda (que tiene un tubo de acero templado en su moto), a Yolanda Becerra y Raul Pina (yo te vi en biología celular, ¿porqué no fuiste al examen?), a Pablo cejudo (qué noches las de Madrid), a Nacho Segura (Herodes), a Eugenia, Elena Viña y Martijn Makkink (el holandés errante), Lucía Cifuentes, Isaac Suarez (Saki, único en la especie), Andrea Pavón (un encanto), Carlos Feal (Chaki), Joaquín Lopez Chicheri (descendiente de los Cicerón de toda la vida) Francisco Grande, Miguel Miro, Emilio García, Mari Angeles Marín (esa gangi), Javier Aguilar (mi capitán oh, mi capitán), Isarel

Buedo (A.G. un verdadero pensador), Libe Amilibia (siempre positiva), Rosa García, Paloma Berzos y también a Gon, Marta Casariego, Ana Gutiérrez, Santiago Cousido, Jaime Fenández, José Díaz, Alicia Garagorri y Ana Gentíl. Debo agradecer a muchos de vosotros que hubieseis comprendido mi ausencia en demasiadas ocasiones durante estos cuatro años.

No puedo dejar de agradecer a Maruja y al Señor Chamizo porque ellos me ensañor hace muchos años lo que es un mol.

A todos los nombrados no puedo dejar de expresar mi más sincero agradecimiento porque si alguno de ellos no se hubieran curzado en mi vida estoy seguro que el escrito que ahora vais a leer sería distinto.

ÍNDICE

BLOQUE I. ARQUEOMETRÍA	12
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	13
1.1 Arqueometría, conservación y restauración	14
1.2 Objetivos	24
1.3 Técnicas de recubrimiento con oro.	26
1.3.1 Foil gilding (dorado en hoja)	29
1.3.2 Leaf gilding (dorado en “pan de oro”)	31
1.3.3 Difusión bonding (dorado por difusión)	33
1.3.4 Cold mercury gilding (dorado al mercurio en frío)	34
1.3.5 Fire gilding (dorado al fuego)	36
1.3.6 Electrochemical gilding (dorado electroquímico)	39
1.3.7 Electroless/Electrochemical gilding - autocatalytic plating (dorado autocatalítico)	39
1.3.8 Tumbaga - Chemical depletion (Tumbaga).....	40
1.3.9 Fusion/dipping gilding (dorado por inmersión)	42
1.3.10 Gilding with gold powder (dorado con polvo de oro)	42
1.3.11 Gilding with gold and lead powder (dorado con polvo de oro y plomo)	43
1.3.12 Electrolytic gilding (dorado electrolítico)	44
1.3.13 Physical and chemical vapour deposition (PVD & CVD) and Thermal spray (Deposición de vapor física o química y spray a alta temperatura)	46
1.3.14 Liquid gold coatings (Oro líquido)	47
1.4 Dorados sobre hierro y acero en objetos históricos	48
1.5 Alquimia, oro y mercurio	50
1.6 Dorados a través de la historia.....	55
1.7 Fuentes escritas tecnológicas que recogen formas de dorar	63
CAPÍTULO 2: CORROSIÓN.....	65
2.1 Conceptos básicos de corrosión.....	66
2.2 Conceptos básicos de corrosión de objetos arqueológicos	71
2.3 Corrosión del cobre de origen arqueológico	76
2.4 Corrosión de aleaciones base cobre de origen arqueológico	81
2.5 Los latones. Descinificación.....	83
2.6 Bronces con plomo.....	88
2.7 Corrosión en objetos con recubrimiento	90
2.8 Corrosión de objetos con recubrimiento de origen arqueológico	92
2.9 Corrosión de los objetos dorados procedentes de Calatrava la Vieja ..	97
CAPÍTULO 3: ARQUEOMETRÍA DE LOS DORADOS	107
3.1 Elección de las técnicas de análisis.....	108
3.1.1 Microscopio electrónico de Barrido (SEM).....	113
3.1.2 Análisis de energías dispersivas de rayos X (EDAX)	114
3.1.3 Cañón de emisión de campo (FEG)	115

3.1.4 Difracción de rayos X (DRX)	115
3.1.5. Técnicas de haces de iones (IBA)	116
3.2 Preparación de las muestras	118
3.3 Composición de los dorados de Calatrava la Vieja, Ciudad Real	121
3.3.1 El recubrimiento dorado	121
3.3.2 El metal base	133
3.3.3 Tecnología de fabricación del objeto	136
3.3.3.1 Técnicas de decoración.....	138
3.3.4 Dorados de Calatrava frente a otros dorados.....	141
3.4 Tecnología de los dorados al mercurio. Fuentes escritas.....	145
3.4.1 Téxtos árabes.....	145
3.4.2 Textos de al-Andalus.....	149
3.4.3 Textos cristianos.....	150
3.5 Experimentos y réplicas	154
3.5.1 “Limpia el objeto frotándolo con alumbre”	156
3.5.2 “Cubre el objeto con mercurio”	158
3.5.3 “Permite que el mercurio se evapore con calor”	162
3.5.4 “Bruñe la superficie hasta que quede brillante”	173
3.5.5 Diagrama de fase del oro mercurio	177
3.9 Implicaciones arqueo-históricas.....	182
3.10 Otra técnica decorativa en los objetos dorados de Calatrava:	
El esmaltado	193
3.10.1 Esmaltados azules	199
BLOQUE II: INSTRUMENTACIÓN	202
CAPÍTULO 4: INSTRUMENTACIÓN DE ANÁLISIS FLUORESCENCIA DE RAYOS X ..	203
4.1 Fluorescencia de rayos X	204
4.1.1 Fuente de rayos X.....	207
4.1.2 Colimador y filtros	213
4.1.3 Muestra	217
4.1.4 Detector	218
4.2 Montaje del equipo portátil.....	220
4.3 Seguridad en el trabajo de campo	222
4.4 Calibración y análisis cualitativo	224
4.5 Análisis de dorados arqueológicos.....	230
4.6 Medición del espesor de la capa dorada	232
CAPÍTULO 5: INSTRUMENTACIÓN DE ANÁLISIS LIBS	239
5.1 Laser induced breakdown spectrometry LIBS	240
5.1.1 Láser	242
5.1.2 Sistema óptico	244
5.1.3 Muestra	246
5.1.4 Espectrómetro	247
5.1.5 Cámara ICCD	249
5.2 Generación y extinción del plasma	249
5.3 Generación y extinción de líneas características.....	257
5.4 Calibración del sistema	262

5.5 Estudio del cobre	264
5.6 Estudio de los dorados.	269
5.7 Otros estudios de interés para el análisis de metales arqueológicos	270
5.8 Estudio de un dorado de Calatrava la Vieja	274
BLOQUE III: INTERVENCIÓN	278
CAPÍTULO 6: CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	279
6.1 Historia de la conservación y Restauración.....	280
6.2 La restauración del cobre arqueológico y sus aleaciones	285
6.2.1 Conservación in situ	285
6.2.2 Tratamientos de conservación y restauración en el laboratorio ..	286
6.2.2.1 Benzotriazol (BTA/BTAH)	290
6.2.2.2 AMT o 2-amino-5mercapto-1,3,4-tidiazol.....	292
6.3 El oro arqueológico.....	294
6.4 Tratamiento de Conservación y restauración de los dorados de Calatrava la Vieja.....	295
6.4.1 Radiografía.....	296
6.4.2 Limpieza.....	300
6.4.3 Estabilización-decloruración	302
6.4.3 Inhibición.....	303
6.4.4 Consolidación y protección superficial	303
6.4.5 Conservación Preventiva	303
CAPÍTULO 7: LASER COMO HERRAMIENTA DE CONSERVACION Y RESTAURACIÓN.....	307
7.1 Introducción	308
7.2 El láser en Conservación y Restauración. Estado de la cuestión. ...	309
7.2.1 Material arqueológico	309
7.2.2 Materiales Históricos	313
7.2.3 Vista general del láser en la Conservación y Restauración	315
7.2.4 Otras publicaciones de interés.....	316
7.3 La luz láser	318
7.4 La herramienta: El láser.....	320
7.5 Interacción láser materia.....	326
7.6 Acotar los parámetros de trabajo	332
7.7 Régimen de trabajo	339
7.8 Intervención sobre distintos materiales arqueológicos y valoración del uso del láser	344
7.7.1 Material cerámico.....	344
7.8.2 Material óseo	348
7.8.3 Material de hierro.....	353
7.8.3.1 Objetos muy afectados por la corrosión y sensibles a rotura...368	
7.8.3.2 La forma del objeto.....	369
7.8.3.3 Decoraciones ocultas por la corrosión	370
7.8.3.4 Objetos de hierro de procedencia subacuática	372
7.8.3.5 Ablación láser y efectos colaterales.....	374
7.8.4 Material base cobre.....	383

7.8.5 Material sobredorado base cobre	390
7.9 Otros láseres de nueva generación: Femtosegundos.....	401
7.10 Conclusiones y parámetros utilizados en las limpiezas láser superficiales.....	406
 CAPÍTULO 8: PLASMA COMO HERRAMIENTA DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	411
8.1 Fundamentos de la limpieza por plasma de hidrógeno	412
8.2 Tiempo de vida del plasma.....	417
8.3 Montaje de un horno de plasma.....	419
8.3.1 Componentes de un horno de plasma.....	419
8.3.1.1 Reactor.....	420
8.3.1.2 Sistema de vacío.....	421
8.3.1.3 Gas portador	422
8.3.1.4 Fuente generadora	422
8.3.1.5 Plasma de descarga	423
8.3.1.6 Plasma generado por microondas.....	423
8.4 Plasma de hidrógeno y los compuestos de cloro.....	425
8.5 Plasmas de argón	428
8.6 Parámetros experimentales utilizados en la limpieza	429
8.6.1 Intervención de un Colgante. Pasta vítrea y bronce.....	432
8.6.2 Intervención de un clavo de hierro.....	433
8.6.3 Intervención de un Maravedí	435
8.6.4 Tratamientos en sobredorados	436
 CAPÍTULO 9: CONCLUSIONES	439
 BIBLIOGRAFÍA	446
 ANEXO.....	478

BLOQUE I ARQUEOMETRÍA

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Resumen.

Este capítulo introduce al lector en la arqueometría. Presenta el desarrollo histórico y tecnológico del oro como recubrimiento y comenta los trabajos científicos más relevantes en el estudio de este tipo de objetos realizados en los últimos cincuenta años. Para terminar, la introducción dedica unas líneas a la historia de Calatrava la Vieja, yacimiento arqueológico del cual se han rescatado la mayoría de los dorados estudiados.

1.1 Arqueometría, conservación y restauración

Las sociedades antiguas desarrollaron diferentes niveles tecnológicos que están relacionados intrínsecamente con su manera de pensar, su filosofía y su idiosincrasia. Esta tecnología o fabricación de instrumentos parte de las materias primas que estaban a su alcance, por proximidad geográfica o por estructuras más complejas de comercio e intercambio. Hoy en día sólo podemos estudiar los vestigios materiales que han perdurado para intentar comprender y conocer esas sociedades, y es la arqueometría la herramienta para acercarnos a la tecnología, las materias primas y en última instancia a las mentes que configuraban las sociedades Antiguas.

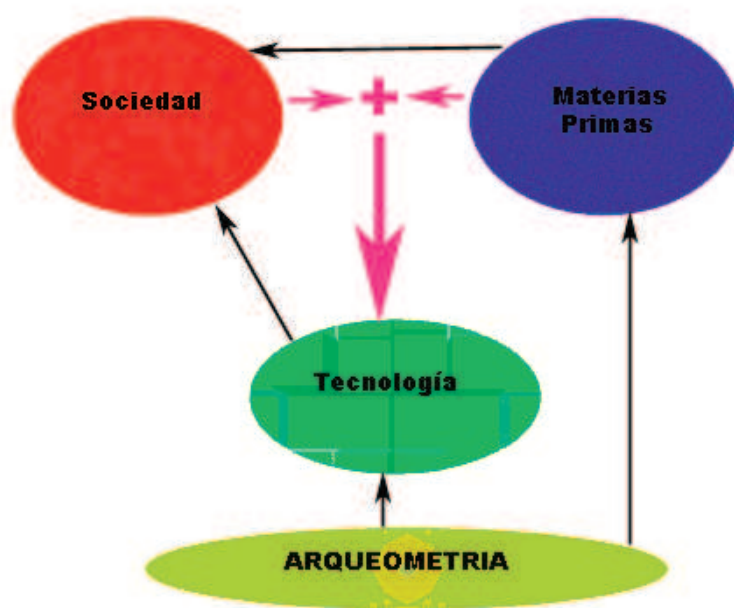


Figura 1. Esquema de interrelación. Las flechas magentas son el resultado del desarrollo de la historia. La arqueometría se acerca al conocimiento de las sociedades antiguas a través de las flechas negras.

La arqueometría es el estudio de los materiales fabricados a través de la historia desde un punto de vista científico, analítico, objetivo, de resultados medibles y repetibles. La arqueometría complementa los estudios de estas sociedades llevadas a cabo por el área de las humanidades, pudiendo aportar una dimensión nueva a la expuesta por los textos y el estudio arqueológico. Si bien, hay que tener en cuenta que por sí misma va a dar conclusiones muy sesgadas y sólo cuando se pone en común con el conocimiento aportado por los historiadores, será cuando podrá actuar sinérgicamente y desprender conclusiones realmente interesantes. Por lo tanto, aunque la arqueometría puede ser un fin en sí misma, para que realmente sea útil debe integrarse en una serie de conocimientos de historia, arqueología, numismática, epigrafía, etcétera. Esto sitúa a la arqueometría en la frontera entre el área de Ciencias y el área de Humanidades. Todavía hoy está abierto el debate sobre si los centros de estudio arqueométrico deben estar en instalaciones de Ciencias o de Humanidades (1). La aplicación del trabajo es puramente científico, con instrumentación de análisis, desarrollo de equipos e instrumentos y desarrollo de metodología o protocolos de trabajo, pero el contexto de los objetos, las sociedades que los utilizaban y las preguntas que deben realizarse para seleccionar los análisis pertenecen a la rama de humanidades. Por tanto el equilibrio debe estar en la articulación de grupos interdisciplinarios en los que especialistas de varias áreas trabajen juntos para la resolución de un mismo problema. Los miembros del equipo deben tener una comunicación fluida y continua, aportando distintos puntos de vista, con un espíritu de respeto y mejora continua para alcanzar un objetivo común.

Dentro del ámbito de trabajo de la arqueometría, se podrían considerar las pequeñas colaboraciones, estudios esporádicos o lo que se podría llamar incursiones para cruzar la frontera de ciencias hacia las humanidades o viceversa, mejoran la salud de la arqueometría, ofreciendo puntos de vista de especialistas, desarrollo de instrumentación o pequeños catálogos de análisis; en estos casos, se logran normalmente resultados parciales sobre el conocimiento de la sociedades antiguas lejos de la finalidad de la arqueometría. El verdadero éxito se consigue cuando existe un trabajo prolongado y sistemático hacia un objetivo común entre diversos tipos de especialistas. Para empezar cualquier estudio arqueométrico debe tenerse claro una pregunta o problema que surja desde el ámbito de la Historia, que no siempre es fácil de conocer y muchas veces se cae en la tentación de analizar materiales sólo por analizar, sin tener muy claro hacia donde avanza la investigación.

Como se ha indicado la arqueometría investiga en primera instancia la tecnología utilizada por las sociedades antiguas. Según la Real Academia de la Lengua la palabra tecnología procede del griego y su significado alude a las palabras “arte” y “tratado”. Posee cuatro acepciones:

- 1) Conjunto de teorías y de técnicas que permiten el aprovechamiento práctico del conocimiento científico.
- 2) Tratado de los términos técnicos.
- 3) Lenguaje propio de una ciencia o de un arte

- 4) Conjunto de los instrumentos y procedimientos industriales de un determinado sector o producto.

La mayor parte de los estudios arqueométricos se basan en la cuarta acepción, pero la comprensión tecnológica también implica conocer los términos técnicos y lenguaje utilizado por las sociedades antiguas, cuando es posible, a través de los textos o compendios de conocimiento. Antonie-Laurent de Lavoisier en el siglo XVIII, considerado el padre de la química, pretendió hacer un léxico y dar nombre a los compuestos, misión puramente del lenguaje propio de la química, pero después de años de trabajo en esta clasificación se dio cuenta que había adquirido un conocimiento global de la química y la materia que sobrepasaba sus expectativas iniciales y lo plasmó en su Tratado elemental de Química

Se podría decir que la arqueometría ha fascinado a muchos científicos desde la propia aparición de lo que se considera la química moderna. Ya encontramos en 1795 los primeros análisis de composición sobre monedas de origen arqueológico llevados a cabo por Klaproth (1, 2). Durante el siglo XIX cabe destacar los estudios arqueométricos llevados a cabo sobre pigmentos por John Haslam quién examinó frescos medievales en 1800 (3, 4). Su actividad tuvo su eco en 1809 con los trabajos de Jean Chaptal (5) y en 1814 por los de Sir Humphry Davy (6) que analizaron los pigmentos de la antigua Roma. En 1806 Désmores y Clément (7) descubrieron la composición exacta del azul ultramarino. Durante el siglo XIX encontramos estudios aislados de

los primeros pioneros que desembocarán en los padres de la arqueometría durante el siglo XX. Cabe destacar la figura de Tylecote, quién dedicó su vida a estudiar sistemáticamente la tecnología a través de la historia (8, 9) o los minuciosos trabajos de Oddy que aportan una amplia visión de la tecnología a través de la historia (10 - 13). Es la segunda mitad del siglo XX cuando la arqueometría eclosiona en numerosos laboratorios y grandes profesionales dando lugar a estudios cada vez más diversos. A principios del siglo XXI nos encontramos con que la arqueometría, relegada siempre a la frontera entre áreas disciplinares y desarrollada por la fuerza de voluntad y fascinación de los investigadores, empieza a reclamar su espacio propio como una disciplina que debería ser reglada en las universidades y poseer su propio ámbito de enseñanza para formar profesionales con una base de conocimiento mixto entre Ciencias y Humanidades.

En el párrafo anterior se ha destacado la figura de Oddy, el cual estaba en una posición privilegiada para realizar sus estudios ya que al ser conservador del Museo Británico tenía a su disposición los fondos del mismo. Este ejemplo nos introduce la figura del restaurador y conservador dentro del ámbito de la arqueometría, ya que este tipo de profesionales son los que van a intervenir directamente sobre el objeto arqueológico recuperado del yacimiento, poseen un gran conocimiento de primera mano sobre las condiciones de degradación que sufren los objetos y es quizás, durante el proceso de restauración, la etapa donde el objeto sufre menos daño cuando se realizan análisis sobre él.

Por tanto, la investigación arqueométrica debería contar con tres figuras que aporten sus conocimientos para obtener conclusiones totales y no parciales. Estas tres figuras son el **analista**, el **restaurador** y el **historiador**. Se ha optado por nombrar los cargos de las tres figuras de forma genérica y la especialización de cada una de ellas dependerá de su formación y el problema a resolver. Las tres figuras deben tener un conocimiento por lo menos elemental en cada uno de los otros dos campos. El historiador deberá saber qué interrogantes le podrán ser aclarados con técnicas analíticas y tener claros sus objetivos a la hora de analizar los objetos, informándose y dejándose asesorar por el analista que a su vez deberá documentarse previamente sobre los estudios arqueológicos y los materiales previamente analizados. A él también le compete llevar a cabo los análisis o desarrollar una metodología o instrumentación para realizarlos. El restaurador al mismo tiempo jugará un papel decisivo entre ambos por su conexión con los métodos arqueológicos de investigación, su conocimiento experimental de los bienes arqueológicos y su formación en materiales que han sufrido el paso del tiempo.

La restauración y la ingeniería de diseño más moderna comparten inquietudes comunes y se enfrentan al mismo problema, por ahora sin solución: la **corrosión**. La diferencia radica en que mientras que al diseñar nuevos materiales elegimos aleaciones que sean duraderas y puedan paliar en gran medida los efectos de degradación del paso del tiempo y su entorno, en la arqueología se trata con piezas que ya han sufrido un envejecimiento y han

estado expuestas normalmente a entornos muy agresivos, luego los procesos de corrosión afectan a estos materiales muy severamente. Esto nos lleva a ver el mismo problema desde dos puntos de vista diferentes, en el caso de los nuevos materiales evitar que se inicien los procesos de corrosión y en la conservación de materiales arqueológicos evitar que la corrosión progrese mediante una limpieza y una estabilización del material.

En el mundo de la conservación y restauración de materiales arqueológicos se ha ido consiguiendo paulatinamente nuevos avances y técnicas cada vez más sofisticadas para la limpieza de los materiales encontrados. Todas estas técnicas tienen como misión retirar las capas de óxidos porosas y deformantes formadas alrededor del objeto, así como las diversas concreciones en sus capas más externas de distinta naturaleza, carbonatos, hidróxidos, óxidos, sulfatos, aluminosilicatos y un largo etcétera de productos naturales.

Los materiales arqueológicos más comunes encontrados en yacimientos se pueden dividir en varios grupos para su estudio que presentan características comunes y por tanto problemáticas de conservación similares. Estos grupos son: materiales óseos, materiales pétreos, materiales metálicos, materiales cerámicos y vítreos.

Todos ellos sufren procesos de degradación en mayor o menor medida, pero con seguridad el grupo de materiales más afectado es el de los **metales**. Un claro ejemplo de este problema se refleja en la manera en que se actuaba

en gran cantidad de excavaciones hace tan solo 60 años, en las cuales al recuperar objetos metálicos de naturaleza férrea, éstos eran catalogados, descritos, estudiados y dibujados para después desecharlos pues se tenía la certeza de que no sobrevivirían al paso del tiempo una vez rescatados del yacimiento. Afortunadamente, la ciencia ha ido avanzando en el conocimiento de la corrosión y en los últimos años ha habido un acercamiento mutuo entre las áreas de Humanidades y de Ciencias. Ambos mundos se benefician de la puesta en común de puntos de vista e ideas diferentes, apostando por equipos multidisciplinarios que puedan aportar soluciones innovadoras a problemas comunes y enriquecer así el progreso de un conocimiento global que quizás no se pueda llegar a comprender en parcelas de conocimiento aisladas.

Muchos son los campos científicos que han cruzado sus caminos con la ciencia de la observación de los restos de nuestros antepasados y la dilucidación de su forma de vida, costumbres y su nivel tecnológico.

La metalurgia aporta importantes datos sobre la tecnología de fabricación de artefactos metálicos, así como información de la utilidad que ese objeto pudo tener a través de su estructura íntima y de los defectos acumulados en su interior por su uso.

La analítica aporta importantes datos de mediciones precisas de impurezas y trazas que arrojan luz sobre posibles falsificaciones, ayudan a la ubicación

de los objetos estudiados a través de los radioisótopos, no solo en el tiempo (C^{14}) sino también en el espacio (Pb^{206} , Pb^{207} , Pb^{208} , Pb^{204}), entre otros fines.

La electroquímica aporta soluciones para la limpieza y recuperación de propiedades mecánicas de objetos altamente afectados por corrosión y técnicas de análisis basadas en voltamperometrías cíclicas.

La edafología y la xilología, informan del origen y datación de la madera, así como de ciclos de sequía y abundancia de lluvias, desertización y demás cambios climáticos.

El magnetismo, aporta información de la variación del campo magnético terrestre y por tanto cómo afecta éste a la disposición espacial de los óxidos de hierro, luego a partir de esta información se pueden datar estructuras de arcilla cocida.

La geología aporta datos sobre el terreno y permite intuir posibles yacimientos donde la mano del hombre cambió el terreno hace ya muchos años.

La estadística o quimiometría permite tratar los datos obtenidos de una forma sistemática y rigurosa, con el fin de obtener conclusiones en los casos de grandes volúmenes de datos.

Y un largo etcétera de comuniones en áreas aparentemente tan dispares.

Estos campos de estudio combinados con el desarrollo de instrumentación y técnicas de alta precisión como el microscopio electrónico (barrido SEM, transmisión TEM, alta resolución FEG, fuerzas atómicas), difracción de rayos X DRX (energías dispersivas EDAX, fluorescencia FRX), aceleradores de partículas (PIXE, PIGE RBS), fotoluminiscencia, espectroscopias (ultravioleta, infrarrojo, RAMAN, MÖSBAUER, masas), técnicas radiológicas (gammagrafía, radiología, TAC), ultrasonidos, partículas magnéticas, cromatografías; han aportado en las últimas décadas un abanico de posibilidades a los historiadores y a los arqueólogos impensables hace tan solo cien años. Es ahora tarea de ellos ensamblar los datos fidedignos y elucubrar dentro de los contextos de la historia para una mejor comprensión del pasado del Hombre y quizás con este conocimiento poder evitar en el futuro errores pretéritos de la humanidad o restituir valores e ideas que funcionaron en nuestro pasado y hoy están olvidadas.

1.2 Objetivos

El estudio realizado sobre los dorados tiene un triple objetivo, satisfacer las demandas del historiador, aportar unos conocimientos instrumentales al analista y ofrecer nuevas alternativas de intervención al restaurador. Se aborda el estudio de los dorados por amalgama de mercurio como un todo, desde la óptica de cada área involucrada en el estudio. Por tanto el estudio se divide en tres bloques:

Bloque I. Comprende los problemas de corrosión de los objetos y el estudio tecnológico de recubrimiento con oro y mercurio en objetos de cobre. Este bloque puede ser de mayor interés para el arqueólogo.

Bloque II. Comprende la puesta a punto y desarrollo de dos instrumentaciones para realizar análisis de objetos arqueológicos. La instrumentación de fluorescencia de rayos X y la instrumentación de espectroscopia inducida por láser. Este bloque puede ser de mayor interés para el analista.

Bloque III. Comprende la problemática de la restauración y la intervención. Se prueban dos sistemas de nuevas tecnologías para evaluar su grado de éxito en dorados: el láser de ablación y plasma a baja presión. Este bloque puede ser de mayor interés para el restaurador

Los objetivos planteados en este estudio son:

- El análisis de los dorados procedentes de la ciudad medieval de Calatrava la Vieja y el estudio de su tecnología, planteándose el interrogante de si la tecnología utilizada pudiera discriminar entre la época de ocupación islámica y cristiana.
- La elaboración de un equipo de fluorescencia portátil y su integración en los análisis al servicio de la restauración.
- La puesta a punto de un equipo LIBS, con el fin de realizar análisis a objetos de origen arqueológico.
- La evaluación del grado de éxito en la intervención durante la restauración de los dorados con el láser de ablación, así como la comprensión de la limpieza (interacción láser - materia) en objetos de origen arqueológico.
- La puesta a punto de un reactor de plasma a baja presión para la intervención de objetos de origen arqueológico, la evaluación del grado de éxito con este tratamiento en dorados arqueológicos y la comprensión del mecanismo de limpieza con esta técnica.

1.3 Técnicas de recubrimiento con oro

El oro ha tenido una alta consideración entre las diversas culturas debido a sus propiedades tan singulares:

- La posibilidad de encontrarlo en estado nativo, es decir, de no necesitar una metalurgia extractiva para beneficiarlo, lo convierte en candidato a ser el primer metal utilizado por el hombre.
- Su baja reactividad le convierte en un metal prácticamente inerte que no se corroe en condiciones normales y se le considera por ello un metal noble.
- Su estructura cúbica centrada en las caras, permite un gran número de planos de deslizamiento y la capacidad de almacenar grandes cantidades de energía mecánica en forma de dislocaciones posibilitan su trabajo en frío. Posee una baja acritud y la capacidad de ser maleable, dúctil y trefilable.
- La combinación de estas dos propiedades (inerte y maleable) permite que se pueda realizar una soldadura con la energía aportada por un trabajo mecánico. El oro no forma óxidos y por tanto se produce un contacto íntimo entre las dos superficies que, al batirlos con un martillo o piedra, le aportan la suficiente energía para formar una soldadura. Este hecho de poder recoger pequeñas pepitas de oro y soldarlas para obtener un bloque de material mayor hizo que el oro pudiera trabajarse desde los primeros momentos de la historia.

- Su superficie pulida con brillo metálico y color amarillo confiere a los objetos hechos de este metal un color amarillo con brillo metálico que tiene una gran carga estética.

Estas características hacen del oro la materia prima idónea para la elaboración de objetos de adorno personal y decorativo (14, 15). Su escasez hace de él un material valioso y altamente considerado por las esferas de poder de prácticamente todas las culturas. En un plano simbólico este metal ha sido asociado a figuras preeminentes, bien sean dioses, sacerdotes o gobernantes, personajes todos ellos que denotan una alta consideración entre los diferentes pueblos con los que se ven relacionados. Hoy en día, incluso sumergidos en una compleja red de valores económicos mercantiles, todavía se siguen utilizando las reservas federales de oro para medir la riqueza de los países.

No es de extrañar que en paralelo a la evolución de la tecnología del oro se desarrollase una tecnología basada en el recubrimiento con oro de otras materias primas más baratas. Esto hecho se puede entender a través de dos intencionalidades, la optimización del material para abaratar costo y hacer que una gran parte de la población pueda disfrutar de objetos aparentemente de oro, o bien, la realizada como falsificación o fraude.

Como veremos más adelante, la tecnología de dorado presenta dos momentos. El primero de ellos abarca desde los primeros testimonios de

época protohistórica hasta la Edad Media europea, en la cual encontramos objetos dorados asociados al poder como objetos de lujo. En un segundo momento la tecnología de dorado pasa a ser disfrutada por amplias capas de la sociedad, dejando de estar limitada a un uso estrictamente de las elites. Este hecho coincide con el surgimiento de ciudades y nuevos grupos asociadas a ellas como la burguesía. Los objetos bajo estudio utilizados para la elaboración de esta tesis doctoral pertenecen a este segundo momento de popularización de la tecnología de dorado. Son pequeños y de escaso valor, tratándose en su mayoría de apliques para cuero y tejido o bien hebillas de cinturón o atalaje de caballos. La mayoría de ellos proceden de la ciudad fortaleza medieval de Calatrava la Vieja (Qalat Rabah en textos islámicos) situada en Ciudad Real. Estos objetos pertenecen a un periodo comprendido entre los siglos X y XIII. La tecnología utilizada para dorar todos los objetos recuperados del yacimiento y estudiados involucra la utilización de mercurio. Este método de dorado es conocido como dorado al fuego.

A continuación se presentan las distintas técnicas de dorado empleadas a través de la historia. Para ello se nombrará la técnica, se darán a conocer los sustratos sobre los cuales se puede utilizar el dorado, a continuación se proporcionará un breve resumen de cómo se realizaba el dorado y se abordará brevemente las características de la unión sustrato/recubrimiento. Por último se proporcionarán algunos ejemplos históricos y bibliografía de referencia sobre ese tipo de recubrimiento.

1.3.1 Foil gilding (dorado en hoja)

El dorado en hoja se considera la técnica más antigua que se ha utilizado para dorar un objeto. Con esta tecnología encontramos distintos sustratos susceptibles de ser dorados, siendo los más comunes metales, madera, piedra, marfil o hueso.

Este recubrimiento consiste rodear el objeto con una hoja de oro, en algunos casos los extremos de la hoja se insertaban en alguna ranura o pliegue del sustrato. A continuación se martilleaba para fijar la hoja al sustrato. Las hojas se conseguían mediante un batido en frío y su grosor no es especialmente fino. La unión con el sustrato es puramente mecánica, y se consigue por un martilleado que deforma plásticamente el oro haciendo que penetre en las irregularidades de la superficie quedando anclada la hoja por estos puntos. La calidad de la unión mecánica dependerá de la rugosidad de la superficie del sustrato, por lo que madera, piedra y metal son materiales capaces de aceptar este recubrimiento sin mayores problemas. En algunos casos se puede realizar alguna incisión, ya sea ajedrezada o rayada sobre el sustrato para mejorar la unión. Este tipo de recubrimientos posee una resistencia al desgaste bastante baja, por lo que normalmente se ha utilizado para decorar estatuas, objetos de adorno y armas votivas.

Son quizás los trabajos realizados por Andrew Oddy sobre dorados los primeros, globales y más extensos en tratar de clasificar exitosamente los distintos tipos de recubrimiento de dorados y de estudiar objetos

arqueológicos, haciendo una aproximación de cuándo aparecen distintas técnicas y en qué culturas.

Encontramos gran cantidad de ejemplos de esta técnica durante toda la historia del Egipto antiguo desde la Primera Dinastía (sobre el 3000 A.C), por estas mismas fechas se encontramos en Tell Brak en el norte de Siria unos clavos de plata recubiertos con hoja de oro, hoy día custodiados en el Museo Británico (16). Esta técnica se utilizó durante el Mundo Clásico, como ejemplo citaremos la estatua de bronce de Demetrios Polirketes datados del siglo IV A.C. que conserva las ranuras donde se introducirían las láminas de oro. En el mundo fenicio tenemos la estatuilla del sacerdote orante (17) Para el mundo romano citaremos el ejemplo de la estatua ecuestre del Emperador Marco Aurelio que todavía hoy se puede ver en la colina Capitolina en Roma.



Figura 2. Pintura mural de la Tumba de Rehmire, Tebas, perteneciente a la 18 dinastía (1471-1449 a.C) que muestra los crisoles utilizados en los procesos metalúrgicos.

En el Renacimiento tenemos un ejemplo en los Pórticos de la Catedral de Sevilla (siglo XV al XVIII) (18).

En china la estatuilla de un Buda más antigua conocida decorada con esta técnica (Kimpaku) data de aproximadamente 190 a.C. (19)

1.3.2 Leaf gilding (dorado en “pan de oro”)

El dorado en pan de oro se puede aplicar a una gran variedad de materiales tales como metales, cerámica, madera o piedra. La técnica consiste en conseguir una hoja o pan de oro extremadamente fina por batido o martilleado mecánico. Este tipo de recubrimiento se empezó a utilizar paralelamente al desarrollo del afino del oro. Es necesario conseguir un oro libre de impurezas para obtener una lámina tan fina sin que se quiebre. Las pequeñas impurezas de cobre o plata aportan dureza e introducen suficiente acritud para que durante el batido mecánico se nucleen grietas. Un pan de oro de este tipo es muy susceptible de romperse y es liviano, por lo que ya de por sí tiene una gran adherencia con la mayoría de los sustratos, incluso con los propios dedos del artesano, por tanto su manipulación debe hacerse con cuidado. De todas formas la superficie del sustrato se prepara antes de aplicar el pan de oro. Se recubre con una capa de yeso (sulfato de calcio hidratado) o calcita (carbonato de calcio) y después se pule con cuidado hasta que quede liso (20, 21). El pan de oro se aplica sobre la preparación con ayuda de un adhesivo, normalmente de origen orgánico, como resina de pinacea, o siccative oil, (22) clara de huevo o algún tipo de cola. (23). Se ha

documentado por parte de Donna K. Strahan y Christopher A. Maines la utilización de lacas como adhesivos en Asia desde el 4000 a.C pero parece ser que este adhesivo se hizo popular durante la dinastía Shang (1500-1050 a.C.) (24). Sea cual fuera el adhesivo utilizado la unión conseguida no es mecánica, como en el caso del dorado en hoja, sino que se trata de un fenómeno de fisiorción entre el oro y la preparación de yeso. Frecuentemente se puede distinguir esta técnica de modo visual ya que los panes de oro se superponen, quedando zonas de unión donde se aprecia un mayor espesor de oro (25).

El origen documentado de esta técnica se encuentra en el mundo egipcio, donde encontramos objetos dorados pero también pinturas murales de las tumbas de la VI dinastía (ca. 2250 a.C) mostrándonos a artesanos especializados realizando este recubrimiento. De esta última época ha perdurado uno de los primeros textos de metalurgia, el llamado Papiro de Leyden X, en el cual se da la receta para realizar el dorado en pan de oro (26). Esta técnica posee una gran longevidad y es utilizada en la edad media, a modo de ejemplo citaremos la estatua de mármol de Santi Quattro Coronati de Nanni de Banco (1409-1417) en Florencia (27), o en la misma ciudad, la Puerta del Paraíso de Lorenzo Ghiberti dorada sobre bronce (28).

1.3.3 Difusión bonding (dorado por difusión)

Este tipo de recubrimiento dorado es exclusivo de los sustratos metálicos en general y los de plata en particular. La técnica consiste en conseguir una hoja de oro que se adhiere con un adhesivo orgánico a un sustrato de plata. En esta etapa la unión conseguida presenta unas propiedades mecánicas muy pobres que no la hacen útil para objetos de uso cotidiano, pero es suficientemente buena para sostener la decoración, que puede ser un dibujo con una forma o silueta complicada. Por último se somete el objeto a calor. La temperatura alcanzada no puede sobrepasar el punto de fusión de la plata pero debe ser suficientemente alta para que evapore el adhesivo orgánico y permita la difusión de átomos de oro hacia el sustrato de plata. Dicha difusión está muy favorecida debido a que tanto oro como plata son metales cúbicos centrados en las caras.

La unión conseguida es realmente buena, pues se ha conseguido una unión íntima entre sustrato y recubrimiento. Una sección de este tipo de recubrimiento tendrá un gradiente de oro en aumento en las capas más superficiales de plata hasta alcanzar una concertación del 100 % de oro. Se trata por tanto de un proceso tecnológico en el que formamos una aleación de plata y oro de tan sólo unos centenares de micras. Este hecho hace útil este tipo de recubrimiento para objetos de uso cotidiano como vajillas, mangos de herramientas, armas o cualquier objeto que deba presentar unas propiedades de resistencia al desgaste y no sólo a objetos puramente decorativos. Claro está, que debido al costo de los materiales queda

reservado a objetos de lujo y alto prestigio.

El autor que ha tratado este tipo de recubrimiento en mayor extensión, realizando réplicas, estudiándolas con rigor científico y comparándolas con objetos reales es Killian Anheuser (29). Anheuser concluye que la temperatura alcanzada era de unos 250-300° aproximadamente. Existen recogidos gran cantidad de ejemplos decorados por esta técnica, como el altar de la basílica de Ambrosio (Milán, Italia) datado del 859 AD (30) o del mundo bizantino el trabajo de Pete Dandridge (31).

1.3.4 Cold mercury gilding (dorado al mercurio en frío)

Este recubrimiento dorado involucra el uso de mercurio, por lo tanto los sustratos quedan limitados a los metales que se pueden alear con mercurio (amalgamar). Los sustratos típicos son cobres, bronce, latones, plata y aleaciones de plata.

Para la realización de este recubrimiento se parte de una lámina de oro suficientemente gruesa. La superficie del sustrato, libre de óxidos, se frota con mercurio hasta llegar a amalgamarla y entonces se aplica la hoja de oro sobre el mercurio. Si la hoja es demasiado fina puede alearse o amalgamarse todo el oro y ese no es el objetivo de este dorado, lo que busca es que se amalgame solamente la cara interna de la hoja de oro. Cuando el mercurio se evapora, no está claro si se ha de aplicar calor o esperar el tiempo suficiente para que la presión de vapor ambiente permita la evaporación del

mercurio remanente (tiempo estimado de días), se habrá formado una interfase entre el sustrato y el oro formado por una aleación ternaria de mercurio/oro/metal sustrato. La sección de un objeto con este tipo de recubrimiento será una transición abrupta en entre el oro y el metal sustrato y en su análisis encontraremos cantidades del orden del tanto por ciento en peso de mercurio. La fuerza o propiedades mecánicas de este tipo de unión serán superiores a las mecánicas (hoja o pan de oro) pero inferior a las obtenidas por una verdadera unión íntima de metales (dorado por difusión o por dorado al fuego).

El texto más antiguo y controvertido que narra la tecnología del dorado al mercurio en frío es *Naturalis Historia* de Plinio el Viejo en su libro XXXIII, fuente romana clásica. A la luz de este texto existe un debate sobre si Plinio se refiere al dorado al mercurio en frío, al dorado con pan de oro o incluso al dorado al fuego; ya que comenta que el pan de oro se adhiere con mercurio, pero algunos artesanos para abaratar aún más el costo lo realizan con clara de huevo. Cabe destacar en esta discusión las reflexiones de Octavio Vittori (32), que recoge la fuente original y realiza una traducción para concluir que se estaría refiriendo al dorado al mercurio en frío y que el dorado al fuego en Europa data de época más tardía.

1.3.5 Fire gilding (dorado al fuego)

El recubrimiento sólo es efectivo sobre metales capaces de formar una amalgama, en especial se hace particularmente deseable el cobre con una relativa pureza. Gran parte de esta tesis se refiere a objetos dorados con esta tecnología por tanto en el capítulo III se abordará con detalle el procedimiento. Llegados a este punto bastará con comentar el procedimiento de forma general.

En este tipo de recubrimiento no se parte de una hoja, lámina o pan de oro como en los otros sino de una amalgama pastosa de mercurio y oro. La superficie del objeto se limpia de óxidos y se aplica la amalgama. El último paso consiste en elevar la temperatura hasta la evaporación del mercurio quedando un dorado que ha crecido o formado sus cristales en contacto íntimo con el sustrato de cobre. La unión presenta unas propiedades mecánicas realmente buenas, capaces de sufrir un gran desgaste sin desprenderse. La utilización de cobre como sustrato rebaja su costo y lo hace accesible a gran cantidad de objetos utilizados en el día a día (hebillas de cinturón, mangos, vajillas, apliques de vestidos, etc...) por gran cantidad de clases sociales. El hecho de que la tecnología implique un paso de calentamiento y unión íntima entre el cobre y la amalgama de oro descarta la posibilidad de realizar este tipo de recubrimiento sobre latones o bronce. Estas aleaciones de cobre desarrollan óxidos de cinc o estaño en la interfase del sustrato y la capa de oro que se está formando, por lo cual la unión mecánica es realmente mala.

El origen de esta técnica se puede rastrear hasta China donde encontramos los primeros objetos dorados con mercurio al fuego (tokin en China y Keshimekki en Japón) utilizando amalgama (suigin en China y mekkín en Japón) en el cuarto siglo a.C. (19, 33, 34, 35) mientras que en Europa encontramos un caso aislado de un broche dorado en la Edad de Bronce (Irlanda) (35), y los primeros vestigios de objetos con un número suficiente de ellos sobre el siglo II-III d.C. (36). Paul Craddock y Andrew Oddy ya hacen referencia de unos análisis no publicados en los cuales se comunica la presencia de mercurio en brazaletes y anillos de época helenística (16). En el mundo romano fue utilizado para dorar objetos tan pequeños como monedas (37) hasta el conjunto escultórico de caballos en frente de la basílica de San Marco, Venecia, una estatua de un Hércules de tamaño natural en el Vaticano. Monumentos dorados en el fuerte romano de Richborough en Kent atestiguan el uso de esta técnica en época Romana. Esta técnica de dorado se populariza en la Edad Oscura, el periodo tardorromano, la Edad Media (38, 39) y el Renacimiento, siendo recogida su tecnología en numerosos tratados como *Mappae Clavicula* (siglo IX) (40), el Tratado de Theophilus (siglo X) o los trabajos de Benvenuto Cellini (siglo XVI) o por *Kitab al-jawharatain* (siglo X) escrito por al-hamdānī. Este último autor llega a clasificar los sustratos susceptibles de ser dorados según su dificultad para aceptar el oro, siendo la plata el más favorable, después plata de poca calidad, después el cobre, el hierro y finalmente el acero (41). La investigadora Justine Bayley y Vanessa Fell han ido más allá de los y han podido localizar en un yacimiento tardorromano del periodo sajón temprano una evidencia de la preparación

de amalgamas de oro. En el congreso Aqueometalurgia en Europa presentaron un ladrillo y una pieza de pizarra con una concavidad en la que se pudieron localizar por radiografía y SEM restos de mercurio y oro (42). Con esta técnica pero dorando sobre plata encontramos el tesoro de Torredonjimeno, encontrado Jaén de época visigoda (43).

Como ejemplo de estudios sobre estos recubrimientos destacaremos los trabajos del grupo esloveno de Smit (44) y el llevado a cabo en el Centro de Microanálisis de Materiales de la UAM (45). Cabe destacar también los trabajos de experimentación llevados a cabo Anheuser (29, 46, 47), en los que concluye que la temperatura para el dorado al fuego debe ser baja, entorno a los 300°.

La elección de mercurio para formar una amalgama con un metal se ha utilizado no sólo con el oro sino también para hacer espejos de amalgama de estaño sobre vidrio, los datos conocidos de los talleres más antiguos son de Venecia en 1507 (48). No sería de extrañar que se utilizara una técnica análoga al dorado al fuego para obtener estañados. Existen evidencias de que esta técnica de amalgama con estaño ya se utilizaba en China y Mongolia en el periodo de los estados guerreros (475-221 a.C). En 1994 Alexander Kossolapov y Jhon Twilley realizan un excelente estudio de una daga de bronce estañada de esta época (49).

1.3.6 Electrochemical gilding (dorado electroquímico)

Esta técnica de recubrimiento involucra la diferencia de potencial entre dos compuestos de distinta naturaleza química, por tanto el sustrato debe ser un metal, normalmente plata o cobre.

El objeto a dorar se sumerge en una solución conteniendo sales de oro. Entonces se produce de forma natural una diferencia de potencial que causará la ruptura de la sal (ánodo) y su deposición sobre la superficie del sustrato (cátodo). Cuando no haya contacto entre el cátodo y la disolución, la reacción se parará. La unión conseguida posee buenas propiedades ya que se basa en el crecimiento de cristales de oro sobre el sustrato metálico, pero depende en gran medida de la preparación de superficie que tuvo el objeto antes del tratamiento.

1.3.7 Electroless/Electrochemical gilding - autocatalytic plating (dorado autocatalítico)

Este dorado autocatalítico comparte prácticamente la misma idea que el dorado electroquímico pero se ha utilizado ampliamente en sustratos de hierro y acero. Se debe partir de sales solubles de oro que se depositan por diferencia de potencial sobre el sustrato. La unión obtenida es muy débil, debido al crecimiento de cristales de oro sobre el hierro, esto conlleva una interfase oro-hierro/acero de pobres propiedades mecánicas.

Esta técnica fue utilizada por la cultura Moche en Loma Negra, Perú. Se

obtienen espesores realmente finos que varían entre 0,5-2 μm y existe una zona de difusión entre el recubrimiento y el sustrato (50).

1.3.8 Tumbaga - Chemical depletion (Tumbaga)

Este tipo de recubrimiento de oro es en realidad la formación de una aleación enriquecida en oro en la superficie del objeto. El resultado de este tipo de recubrimiento sería similar al dorado por difusión, pero a diferencia de éste, en la tumbaga no se consiguen superficies de oro de 100% de concentración en peso. Además en la tumbaga el sustrato es una aleación de base cobre y en el dorado por difusión el sustrato es siempre plata.

Para la realización de la tumbaga se alea la superficie del objeto de cobre con pequeñas cantidades de oro y plata. Una vez hecho esto se somete al objeto a un ataque ácido fuerte (en ocasiones ácidos orgánicos), que atacará o disolverá selectivamente los metales de la superficie del objeto de menor potencial electroquímico, es decir el cobre. Los metales más nobles, oro y plata no se verán afectados por el ataque químico. Al retirar la superficie oxidada, la superficie se ve enriquecida en los metales que no se han oxidado, por lo tanto se está consiguiendo concentrar las pequeñas cantidades de oro y plata en la superficie del objeto (depletion). Tras realizar varias veces esta operación se consigue que la cantidad de oro introducido esté concentrado en la superficie alcanzando una concentración superior al 80 %, 10% de cobre y 10% de plata en peso (estos números son orientativos). La experimentación en laboratorio realizada por Scott y Bray con ácidos orgánicos (cítrico y

oxálico) ha dado buenos resultados, siendo los mejores una solución de ácido oxálico al 10% más otra de cloruro de sodio al 10% (51). En este caso no cabe cuestionarnos la unión o interfase, pues realmente tenemos un enriquecimiento de la concentración de oro superficial, se trata por tanto de una aleación y no se podrá desprender por medios mecánicos a no ser que se elimine abrasivamente la superficie.

Los análisis en objetos precolombinos de la cultura Moche, en concreto del yacimiento de la Loma Negra, Perú (295 a.C.), llevados a cabo en el acelerador de partículas de Méjico D.F. muestran una zona de difusión en este tipo de objetos en la que se encuentra óxido de cobre y plata (52, 53, 54). Su uso fue muy extendido en mesoamérica antes del contacto con los europeos, en varias culturas. Se pueden encontrar ejemplos desde Méjico hasta el Perú. Este tipo de recubrimiento varía de un color oro/amarillo hasta rojo y hay constancia de la explotación y control de esta característica para hacer obtener recubrimientos bicolores (50). Existen realmente pocas fuente escritas a cerca de esta tecnología, cabe destacar un documento del Archivo de Indias (Sevilla) fechado de 1555 en la región caribeña de Tamalameque, Colombia (Sevilla) (55): “... the herb they brought to give it [the tumbaga alloy] colour was crushed on a stone and, once crushed in this way, they placed it in a small port which they brought in, and added water and ground white salt, and stirred all together. After polishing, heating and quenching in the solution several times”

1.3.9 Fusion/dipping gilding (dorado por inmersión)

Este tipo de proceso involucra la inmersión del objeto en una aleación líquida de oro y cobre para rebajar su punto de fusión. Una aleación con un 20% de cobre en peso rebajaría el punto de fusión del oro en 200° C. El metal fundido moja el objeto y al solidificar forma una unión con el sustrato muy fuerte. Este tipo recubrimientos no suelen ser muy homogéneos con espesores que varían bastante dentro de un mismo objeto e incluso con faltas o zonas que no se llegan a dorar.

Este tipo de dorado no es muy común, pero se tiene constancia de su uso en Ecuador, por el pueblo de La Tolita entre el 300 a.C y el 800 d.C. También se utilizó por la cultura Moche en Perú durante los primeros siglos de nuestra Era y en Colombia, Nariño pocos antes del contacto con los españoles (55). Este tipo de dorado puede contener fácilmente hasta un 50% de cobre en peso.

1.3.10 Gilding with gold powder (dorado con polvo de oro)

Este tipo de recubrimiento de oro es en realidad la formación de una aleación superficial de oro en un sustrato de plata.

Para su realización se debe partir de una disolución de cloruro de oro. Se sumerge en la disolución una tela de lino y posteriormente se incinera la tela. En este proceso hemos obtenido un polvo de oro finamente dividido mezclado con las cenizas. Con las cenizas obtenidas se frota la superficie de la plata y

se aplica calor. La unión conseguida posee buenas propiedades mecánicas ya que se está consiguiendo una difusión del oro en la plata. Este método de dorar posee unos principios similares al dorado por difusión, pero difiere en la realización.

El oro en polvo juega un papel importante en la india, ya sea por su uso medicinal o por su uso como pigmento (57). Desde el siglo VI-V a.C. tenemos constancia de la preparación de oro en polvo a través de los textos en sánscrito tales como el Mahābhārata (poema épico), Mānasollasa y Silparatna (compendios de conocimientos escritos en el 1131 d. C) que nos aportan dos descripciones para obtener este tipo de oro. De forma mecánica mediante molienda con arena y agua y posterior separación del tamaño de partícula por flotación. La otra posibilidad es obtener oro en polvo medicinal (bhasma) el cual se prepara a partir de una amalgama de mercurio con oro y el calentamiento en horno de ella hasta evaporar el mercurio. El resultado es un polvo muy fino de oro. Una técnica idéntica para obtener oro en polvo la encontramos en el texto chino del siglo II d.C escrito por Hu Gangzi, el Chu Jin Luang Tu-Lu (58).

1.3.11 Gilding with gold and lead powder (dorado con polvo de oro y plomo)

Este recubrimiento involucra también difusión atómica del oro en un sustrato de plata. Se debe partir de un polvo de plomo y un polvo de oro finamente dividido. Se mezclan ambos polvos y se aplica sobre la superficie de plata

libre de óxidos, a continuación se calienta hasta que se evapora el plomo dejando una superficie enriquecida en oro. El plomo sirve de medio para que tenga lugar la interdifusión de oro en la plata. Las propiedades de este tipo de recubrimiento son buenas.

1.3.12 Electrolytic gilding (dorado electrolítico)

Este tipo de recubrimiento involucra la adición de electricidad mediante una fuente externa para electrodepositar una capa de oro sobre la superficie del objeto que se desea recubrir. El sustrato debe ser un metal que se comporte como cátodo.

Este procedimiento de galvanoplastia es el más utilizado hoy día para recubrir a nivel industrial con ayuda de una fuente de potencial variable o potencioestato/galvanostato e incluso a nivel artesanal con pequeñas fuentes de corriente de potencial fija. Para realizar este recubrimiento se debe introducir el objeto en una disolución de sales de oro, y normalmente se controla la reacción con ayuda de un electrodo de referencia. Se hace pasar por la disolución electricidad necesaria para formar una pila donde las sales de oro serían el ánodo y el objeto el cátodo. La electricidad rompe la sal y obliga al oro a depositarse sobre el cátodo. Una vez recubierta la superficie del objeto se puede aumentar el potencial para seguir engrosando controladamente la capa de recubrimiento. La resistencia al desgaste de este dorado dependerá en gran medida del espesor que se haya conseguido, pero por norma se puede considerar de buenas propiedades mecánicas. Lo normal

es obtener espesores que varían desde unos pocos micrómetros hasta 500µm.

En el siglo XIX la primera persona que utilizó esta técnica de dorado fue Luigi Brugnatelli (1800)¹ utilizando como base los experimentos llevados a cabo por Volta, pero los problemas con la Academia científica hicieron que su descubrimiento no tuviera gran eco fuera de Italia (59). Fue unas décadas más tarde cuando científicos ingleses (1839) y rusos (1842) retomaron el tema y al final su trabajo desembocó en las patentes de Henry y George Elkington y su colaborador John Wright.

Este método de dorado se utilizó a partir del siglo XIX, aunque la fascinación de que en la antigüedad ya se conocieran métodos de electrolíticos ha rondado siempre la frontera de la fantasía. El hallazgo más cercano a poder asegurar que los partos y los persas sasánidas utilizaban esta técnica, fue realizado en 1936 por el arqueólogo Wilhelm König en Khujut Rabu'a, Iraq. El hallazgo constaba de una jarrita de barro poroso con dos barras, una de hierro y la otra de cobre y daba pie a la imaginación para considerarla como una primitiva celda electrolítica (60). Además, por 1936 los plateros y doradores del barrio de Bagdad utilizaban un sistema parecido con cianuro de oro. Rápidamente se pensó que todavía en Bagdad se seguía utilizando una técnica perdida en el resto del mundo y heredada allí desde el mundo Sasánida y se introdujo la idea de que para obtener cianuro de oro en la

¹) I have lately gilt in a complete manner two large silver medals, by bringing them into communication by means of a steel wire, with negative pole of a voltaic pile, and keeping them one alter the other inmersed in ammonia of gold newly made and well saturated.

antigüedad se hubiera podido hacer con almendras amargas. Gerhard Eggert, en 1995 publica un trabajo relacionado con este controvertido tema, en el cual analiza las patentes realizadas en el siglo XIX (61). Wright escribe su primera patente en 1839, patente que es idéntica a la utilizada por los plateros de Bagdad en 1936, para un año más tarde en 1840 perfeccionarla con los hermanos Elkington dando lugar a la patente más conocida y utilizada. Lo más posible es que en 1839 llegara a Bagdad la patente original de Wright, pero no llegó la más conocida académicamente de 1840, por lo que cuando en 1936 el arqueólogo König fue a Bagdad encontró artesanos con casi cien años de experiencia en un método de recubrimiento electrolítico ligeramente distinto al conocido y aceptado por todo el mundo. Esta explicación es más plausible que asegurar que una tecnología exclusiva de la cultura persa ha pervivido en un barrio de una única ciudad durante más de mil quinientos años.

1.3.13 Physical and chemical vapour deposition (PVD & CVD) and Thermal spray (Deposición de vapour física o química y spray a alta temperatura)

Bajo este epígrafe se incluyen tres técnicas en las que la formación del recubrimiento es similar pero varía el mecanismo por el cual el oro se lleva a estado gaseoso. La deposición de oro admite cualquier tipo de sustrato ya sea vidrio, metal, cerámica o plástico.

Estas técnicas forman una deposición o capa de oro de un espesor controlado

por el operador, puede ser extremadamente fino o realmente grueso. En el PVD y CVD se hace pasar una corriente eléctrica por una lámina de oro en vacío para formar un plasma de partículas de oro ionizadas (gas de oro), el cual será dirigido hacia un cátodo (objeto) por una diferencia de potencial. Con estos métodos es típico alcanzar espesores de unas cuantas unidades de micrómetros, pero se puede llegar hasta 100 μ m. Cuando se trata del spray a alta temperatura se consigue mediante calor llevar el oro al estado líquido y luego se nebuliza sobre el objeto solidificándose en sobre la superficie obteniéndose unas capas con un espesor que varía entre 50 μ m y 2000 μ m (59).

1.3.14 Liquid gold coatings (Oro líquido)

Esta técnica de dorado es relativamente nueva y todavía no se conoce en profundidad. Se trata de utilizar organometálicos en forma líquida o en pasta que se puede aplicar a casi cualquier sustrato a temperatura ambiente. Más tarde se aplica una llama o calor intenso para descomponer el organometálico que produce una capa de oro de unas centenas de micrómetros. (62).

El oro líquido lleva es una mezcla de componentes como mercaptidas de oro y resinatos, del tipo de las ceras, resinas o aceites. Su composición exacta es secreta y protegida por patente.

1.4 Dorados sobre hierro y acero en objetos históricos

Se ha decidido incluir unas líneas sobre el acabado dorado en aceros y hierros por estar emparentado en gran medida con la técnica de dorado al fuego. Gran cantidad de decoraciones sobre armas y armaduras desde la Edad Media y sobre todo en el Renacimiento, tanto en oriente como en occidente, han embellecido las hojas, empuñaduras o fundas con oro formando exquisitos motivos decorativos. Desde un punto de vista tecnológico no deja de ser llamativa esta decoración, ya que debe ser un dorado que contenga una buena unión oro-sustrato debido a que estos objetos van a sufrir una vida útil. Lo más adecuado sería el dorado al fuego que involucra mercurio, el problema es que el mercurio y el hierro no forman aleación, no se amalgaman, lo cual imposibilitaría esta técnica. La solución encontrada es introducir una lámina o recubrimiento de cobre con la forma de la decoración y en una segunda etapa dorar al fuego este recubrimiento de cobre que se puede amalgamar fácilmente. Estaría por estudiar si en el mismo paso tecnológico con que se realiza la amalgama al fuego se produciría algún pavonado o incluso formaría un proceso térmico para el acero como podría ser un revenido.

La idea de la introducción de un recubrimiento o lámina de cobre que se dora después está confirmada por el trabajo realizado por Allan Williams (63) del cual se incluye a continuación el análisis de una armadura (Figura 3) obtenido de su publicación. El análisis de composición en profundidad revela la

aparición de un sustrato de cobre, mercurio y oro antes de llegar a la matriz de acero.

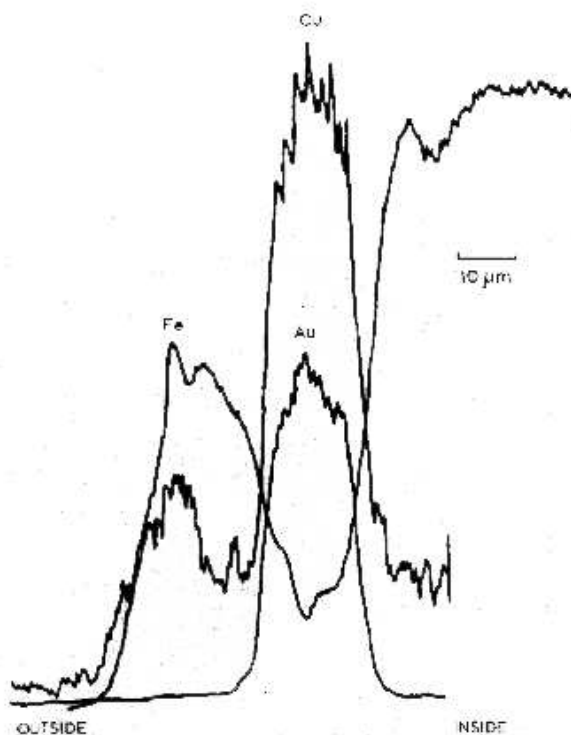


Figura 3: Análisis realizado por A. R. Willam de un fragmento de armadura del Príncipe Carlos de Gales, que se convertiría en el Rey Carlos II de Inglaterra. Fechada sobre el 1645. El análisis en profundidad de una sección metalográfica obtenida de la armadura muestra el aumento de la señal del oro concordando con el aumento de la señal del cobre y la disminución del hierro en un rango de 10 micrómetros. Pasados estos la señal de hierro aumenta y prácticamente desaparece el oro y el cobre.

Esa lámina o recubrimiento de oro puede estar introducido por un cajeado en la propia superficie del acero donde se introduce una lámina de cobre batida fina. Esta idea se sugiere de la inspección visual de la figura 4 y 5. La foto fue realizada por la restauradora Isabel Martínez y el flash perpendicular revela una línea de unión de los dos materiales dando la impresión de ser un cajeado.

La otra posibilidad es la introducción de un recubrimiento de cobre en el oro. Apoyando esta idea está el texto medieval de Eraclio (siglo XII), se nos dan dos recetas para introducir una capa de latón sobre el acero y más tarde dorar

el latón (64). La posibilidad de cobrear el acero por medio de electroquímica está recogida en diversas fuentes medievales, como son *Compostiones Varieae* y *Mappae Clavicula* que proporcionan recetas para depositar cobre sobre el acero a partir de una disolución de iones de cobre.



Figura 4: Espada de la colección de la Furusiyya Art Foundation. Se aprecia que el dorado está en un cajeado del metal. Foto cedida por la restauradora Isabel Martínez, Centro de restauración de Valencia.



Figura 5. Pomo de la misma espada (Furusiyya Art Foundation) donde se aprecia el mismo efecto de dorado. Foto cedida por la restauradora Isabel Martínez, Valencia.

1.5 Alquimia, oro y mercurio

Probablemente la práctica alquímica procede de la evolución del pensamiento chamánico de antiguas religiones ligadas a la observación de la naturaleza (65), pero no tenemos referencias escritas que refuten esta afirmación. En 1925 R. Campbell Thompson tradujo un texto babilónico referente a cómo se debía encender un horno para reducir el mineral a metal. El texto tiene una gran carga ritual, prohibiendo que lo presenciasen los extranjeros y pidiendo un sacrificio antes de encender el horno (66). Este texto quizás se pueda considerar como el primer texto alquímico. Sin importar mucho que lo sea o

no, sí es importante que la primera alquimia de la que tenemos testimonios escritos se sitúa en Mesopotamia. La alquimia en el mundo griego se conoce gracias a sus contactos con Egipto. En época helenística (300 a.C.), tenía su cuna en Alejandría, que aglutinaba una mayoría de población griega pero también egipcios, judíos y sirios. Los herederos de estos conocimientos fueron los romanos. Esta práctica se extiende por todo el mediterráneo oriental, para después ser tomada por los árabes, que en siglo XII la transmiten al Occidente cristiano (67).

La alquimia ha aglutinado distintas ideas en el llamado Arte, una mezcla de creencias y filosofía mezclada con conocimientos prácticos y el deseo de un conocimiento global y profundo del mundo que nos rodean. El conocimiento alquímico ha tratado en sus diversas formas y culturas de clasificar la materia que nos rodea, y es frecuente el uso de elementos como fuego, viento, agua y tierra (idea griega proyectada hacia las demás alquimias) para explicar el porqué de las distintas formas naturales (68, 69). La alquimia árabe de Geber introduce la idea del sulfuro y el mercurio como elementos básicos de la materia (70). En definitiva, la fascinación de los alquimistas provenía de la transformación de la materia; es por esto que la metalurgia como transformación de un óxido a un metal fue un punto de interés para ellos. Además la idea de la alquimia dentro de un orden lógico sitúa la perfección como algo alcanzable y su máximo exponente es el oro. La transformación de materia imperfecta a oro será la llamada piedra filosofal o transmutación. El hombre dentro del orden divino o natural también puede perfeccionarse

hacia la salud eterna o inmortalidad, esto será la Panacea. (71, 72, 73).

En alquimia Panacea y Piedra filosofal reciben el mismo tratamiento, la primera se correspondería con el perfeccionamiento en el mundo orgánico, mientras que la segunda pretende llegar a la misma idea en el mundo inorgánico. Por tanto, la extrapolación de los tratamientos de cambio de los minerales al hombre es muy común. En los textos alquímicos encontramos tecnología de la época y gran parte de los métodos para transmutar, que no son otra cosa que métodos para dorar. Pero no todos los alquimistas fueron proto-científicos que pretendían comprender el cosmos, sino que alguno se basaba en las artes del engaño protegido de la misteriosa y todopoderosa aura que la alquimia había creado entorno suyo, en particular en la alquimia de Occidente. En los Cuentos de Canterbury, Geoffrey Chaucer (ca. 1342-1400) relata cómo el “alquimista” introducía unos lingotes de plata dentro de trozos de carbón huecos. Cerraba la oquedad con cera y los introducía en el horno. Ante los ojos de su audiencia esparcía mercurio, cuyo vapor realizaba la transmutación. La realidad era que con el calor la cera se derretía dejando ver la plata dentro del carbón. Otro ejemplo bien registrado en las cuentas del estado de Inglaterra se sitúa en el año 1620, cuando un hombre que se presentó a si mismo como un miembro de la Orden de los Rosacruces, permitió que el mismo Enrique I, Duque de Boubillon, llevara a cabo la transformación de litargirio (PbO) en oro calentándolo con un polvo rojo. Seguramente fuera un tipo de dorado al mercurio. Enrique I quedó tan impresionado que gastó 20.000 coronas en comprar 300 000 onzas de

litargirio. El charlatán huyó con parte del dinero dado para comprar litargirio, dejando al Duque endeudado y sin polvo rojo para llevar a cabo su transmutación a oro. Pero esto sólo son dos ejemplos de los muchos fraudes utilizados en nombre de la alquimia (73).

Finalmente en 1941, el sueño del hombre sobre la transmutación de un elemento en oro se pudo alcanzar finalmente. No precisamente de la mano de un alquimista sino a través de la química nuclear, en concreto de los científicos Sherr, Bainbridge y Anderson (74). El bombardeo de neutrones de un núcleo de mercurio formó dos radioisótopos de oro de vida muy corta y



Figura 6. Norton's Ordianll, siglo XV, Museo Británico, Londres. Apéndice 10.302, f. 37 v., 32 v.

Cuatro alquimistas presiden la Obra: Geber, Arnaldus de Villanova, Rhasis y Hermes Trismegisto. En la zona inferior cuatro ayudantes realizan un proceso alquímico. El de la izquierda machaca o mezcla la materia con un mortero, los dos el medio preparan el proceso, mientras que el ayudante de la derecha germina la materia o la pone al alcance del fuego transformador.

fueron detectados a través de un espectrógrafo de masas. La reacción es la siguiente:



Parece que las mismas ideas en la alquimia son comunes también en Oriente; en India la práctica de la alquimia era principalmente una técnica espiritual, y la capacidad de transmutar en oro los metales era sólo posible para alguien que alcanzara el siddhi o la perfección del yoga tántrico. Marco Polo (11254-1324) escribe de los yogis “make use of a very strange beverage for they make a potion of sulphur and quicksilver mixt together and this they drink twice every month. This, they say, gives them long life...” (75). Encontramos una vez más en China y Malasia la idea de la alquimia, el oro y el mercurio combinados para obtener una transformación de un metal en otro, quizás sería más exacta la capacidad de recubrir un metal con otro y por proyección de esta idea hacia el cuerpo humano la capacidad de longevidad o inmortalidad. El uso de oro en polvo en la cultura china para fines medicinales puede ser rastreado hasta fuentes del 2500 a. C. (76). En Malasia el arqueólogo F. E. Treloar ha encontrado vestigios de la utilización de mercurio en relación a un ritual llevado a cabo sobre objetos dorados con hoja de oro relacionados con el dios Siva en la excavación de un templo del siglo VII-VIII d.C. (77).

1.6 Dorados a través de la historia

Las siguientes líneas son un resumen sintético de lo que entiendo como transmisión de conocimiento a través de la historia. No pretendo profundizar en este debate, que llevaría a un gran número de páginas y creo que no es su cometido aquí, sino lo que pretende este epígrafe es transmitir al lector una idea general y personal, sin mucho detalle de la evolución y permeabilidad cultural que lleva emparejada la técnica de dorado a través de la historia. Además no se tratará los contactos entre China y Europa, por tanto no deja de ser una visión sesgada.

Los primeros dorados en el cuarto y tercer milenio antes de cristo van de la mano de las primeras grandes civilizaciones, las que se reunían alrededor del creciente fértil en Mesopotamia y alrededor del delta del Nilo en Egipto. Ambas centros de conocimiento sufren invasiones periódicas de pueblos nómadas que realizan incursiones buscando las comodidades y riquezas de sus vecinos “civilizados”, muchas son rechazadas, pero al final alguna tiene éxito permeabilizándose e incluso desplazando la lengua y costumbre de las culturas originales. Ejemplos de esto serían las invasiones acacias o hurritas, mientras que en Egipto los hicsos. A mediados del segundo milenio florece un nuevo centro de conocimiento en las Cícladas (minoicos) y más tarde en el continente (micénicos) cuya unión con incursiones europeas (dorios o pueblos del mar) darán lugar en el primer milenio a la cultura griega. Hoy día se puede considerar que somos herederos directos de esta cultura. Durante finales del

primer milenio se produce una expansión del mundo helénico tanto hacia el oeste fundando colonias en Hispania o Italia como hacia oriente transformando el imperio persa aqueménida, heredero del conocimiento asiático, hacia el Helenismo. Lo mismo ocurre en Egipto. Una vez más, nos encontramos ante una “invasión” cultural con éxito que se permeabiliza de la tecnología en ambas direcciones.

A principios del cambio de Era se puede considerar que el fortalecimiento de Roma en Italia, desplaza la cultura griega ya en decadencia por esas fechas. Pero Roma respeta y bebe del arte y ciencias griegas. Se podría simplificar diciendo que el pensamiento griego era muy teórico, mientras que Roma adopta sus ideas y las lleva a la práctica, sería un pensamiento más ingenieril, no le importa el porqué pero sí su aplicación. El imperio romano también llega hasta oriente y a mediados del primer milenio después de nuestra era el imperio se escinde en dos facciones diferenciadas culturalmente, el Sacro Imperio Germánico y el Imperio de oriente cuya centro de poder se sitúa en Bizancio (la actual Constantinopla). Esta diferencia cultural no es casual, sino que es heredera de la cultura asiática que impregna los territorios en la órbita de Bizancio, con un pensamiento distinto y un sentimiento del lujo y estética muy alto, así mismo un gusto particular por los dorados.

Es en el siglo VII, una vez más, un pueblo nómada y guerrero se reúne para combatir y conquistar a las potencias consideradas como civilizadas y poderosas de su órbita. Desde la Península arábiga, un grupo de tribus unidas

por una nueva religión, el Islam desafiaban a los dos potencias centroasiáticas a la vez, el imperio bizantino y el imperio persa sasánida. La estrategia repetida durante la historia cuando se da una situación de este tipo, es que la cultura emergente se alía con una de las dos potencias establecidas para acabar con la tercera y más tarde traicionar a su aliado e imponerse como la única potencia. Pero el pueblo árabe no lo hizo así y esto ayudó a su posterior éxito cultural. Desafió tanto a bizantinos como a sasánidas a la vez y fue capaz de derrotarlos bélicamente en un plazo muy corto de tiempo. Este hecho heroico unido a la idea de una nueva religión emergente, no corrupta, hizo que prácticamente toda Asia y los países bajo órbita bizantina se reunieran bajo un califato en Damasco, heredando la cultura islámica en pocas decenas de años gran parte del conocimiento y lujo iraní y bizantino, así como las técnicas de dorar utilizadas en Oriente.

También se produjo en paralelo una rápida expansión por el norte de África, la Península Ibérica y Sicilia llegando hasta Francia donde la expansión finaliza en la derrota islámica de la batalla de Poitiers. Retirándose las fuerzas islámicas hasta las dos terceras partes de la Península Ibérica. Hay que entender que estas conquistas hacia occidente tenían la mentalidad de un pueblo nómada guerrero, en la que se guerreaba para vivir e imponer un tributo al sometido, no tanto para conquistar y consolidar un territorio; por tanto la invasión a medida que se alejaba de Asia, iba perdiendo su fuerza, cada vez era menos rentable llevar la guerra a regiones más alejadas de Damasco, pero nadie les derrotaba así que seguían avanzando. Con la derrota

de Poitiers fue evidente que no compensaba seguir saqueando nuevos territorios pues una expansión tan extensa en un periodo de tiempo tan corto no permitía que hubiera suficiente población para controlar los territorios. La religión aglutinó a muchos pueblos de los que se sirvieron los árabes para esta expansión, como los beréberes y tribus del norte de África hacia occidente o las tribus turcas procedentes de la estepa rusa hacia oriente. Este mosaico de culturas aglomeradas bajo la figura de Alá unido a cambios sociopolíticos tan rápidos, no podía ser estable y rápidamente sufrieron guerras intestinas y escisiones en distintas facciones. La más importante fue la división entre los seguidores de Alí (chiítas), el sobrino de Mahoma que se casó con su hija Fátima, que afirman que el Califa debe tener lazos sanguíneos con el Profeta, y los de Sunitas la rama secular que buscaban un líder religioso sin importar su condición. El conflicto de chiítas y sunitas sigue en la actualidad sin resolver. Durante estas guerras intestinas, una facción, los Omeyas, casi llevada a la extinción salvó su último heredero, Abderramán I, de la facción de los abasíes, lo refugiaron en las lejanas tierras de la Península ibérica lejos de Damasco. Los abasíes ahora con el control político llevaron la capital a Bagdad. El heredero refugiado en la Península Ibérica dio lugar al Califato Omeya de Córdoba, que poco a poco fue separándose del pensamiento más ortodoxo de Bagdad y con el tiempo formó unos Reinos de Taifas. Esta separación no fue total, reconociéndose y legitimizándose ambos Califas y los almorávides o gentes del califato omeya que seguían en contacto con Oriente a través del comercio y transmisión de conocimiento. A principios del segundo milenio de nuestra era, la reconquista de los reyes

cristianos amenazaba las fronteras norte del mundo peninsular islámico. La relajación de las costumbres almorávides llevó a una reforma religiosa más ortodoxa y política por parte de los almohades, pueblos guerreros y devotos procedentes del norte de África. En esta sustitución del poder islámico y su lucha contra los reyes cristianos se sitúa el marco de la ciudad fortaleza de Calatrava la Vieja. Este bastión fronterizo fue fundado por los almorávides y pasó de manos cristianas a manos almohades varias veces. La mayoría de los objetos dorados estudiados en esta tesis proceden de él y por el elevado número de objetos encontrados se puede suponer que era un centro productor dorados.

Calatrava la Vieja, Qalat Rabah para los árabes, se sitúa entre Alarcos y Navas de Tolosa sobre un antiguo pantano. Su ocupación data desde siglo VIII al XV siendo enclave califal primero y capital islámica después (s. IX a.C). Fue fundada bajo el califato omeya en el 785. (78)

En 1147 la ciudad fue tomada por el rey Alfonso VII pasando entonces a manos cristianas. El monarca sucesor, Sancho III, donó el lugar a la Orden del Císter y poco después se fundó allí la primera Orden Militar propia de la Península, la Orden de Calatrava (79).

En 1195 la ciudad fue conquistada por los Almohades en la famosa batalla de Alarcos. En el año 1212 de nuevo es reconquistada por los cristianos durante la campaña de la llamada cruzada “cruzada peninsular” que culminó en la

Batalla de las Navas de Tolosa. A partir del siglo XII protagonizará un lento declive abandonándose y fundándose Calatrava la Nueva. Por esas fechas también cae la ciudad de Alarcos.

La ciudad de Calatrava cuenta con otros vestigios arqueológicos siendo los pertenecientes a la Edad del Bronce los más antiguos. Los más espectaculares son aquellos que se corresponden con el oppidum de época ibérica (s. VI-III a.C) y los de la ciudad medieval de la que se conservan el foso, un recinto amurallado, las torres pentagonales y dos puertas acodadas.

En este epígrafe se ha tratado el tema de los dorados a través de la historia desde un punto de vista muy difusionista, quizás llevado a la simplificación. La realidad es que la historia de cuatro mil años, con las complejidades de sociedades y culturas emergentes y sus contactos merece una valoración más



Figura 7. Línea del tiempo para enmarcar la ciudad fortaleza de Calatrava la Vieja.

extensa para comprenderse en su totalidad. También hay que tener en cuenta la posibilidad de una teoría no difusionista, en la que sociedades alejadas geográficamente sin ningún contacto llegan por caminos separados a la misma solución tecnológica. En este sentido encontramos dorados al mercurio de época prerromana (celta/celtíbero) (43) y hay constancia de un broche dorado al mercurio de la Edad de Bronce en Irlanda (35). Poco a poco con la ayuda de la arqueometría se va rastreando cada vez mejor el recorrido y surgimiento de esta tecnología. La realidad no se compone de negros o blancos sino tonalidades de grises, por lo tanto es fácil especular que la tecnología de los dorados participe de la idea difusionista de tecnología pero también que haya casos de producción propia.

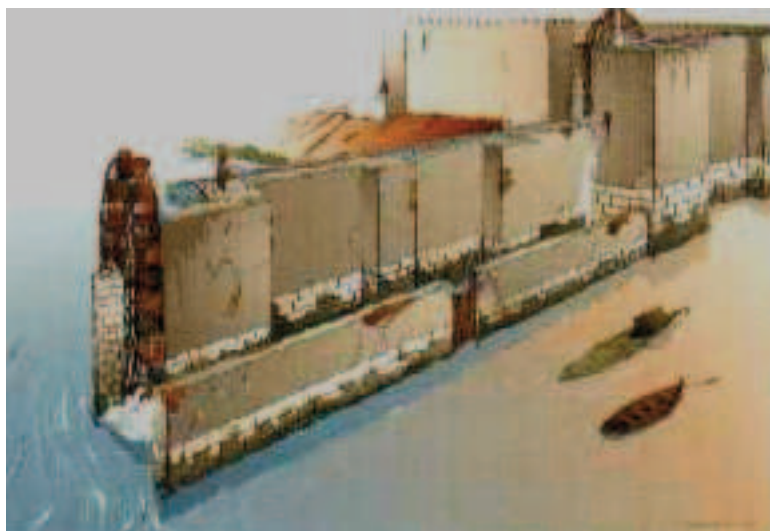


Figura 8.
Reconstrucción del
aspecto que podría
tener la ciudad
fortaleza de Calatrava
la Vieja.



Figura 9. Aspecto actual del yacimiento de Calatrava la Vieja, enmarcado en el Parque Arqueológico de Alarcos.



Figura 10. Situación geográfica del yacimiento de Calatrava la Vieja.

1.7 Fuentes escritas tecnológicas que recogen formas de dorar

Este último epígrafe de la introducción comprende una recopilación ordenada cronológicamente de los textos tecnológicos que dan recetas o guías para dorar. La mayoría están recogidos en el texto de este capítulo, pero se incluye esta tabla para su mejor comprensión.

Texto (Autor)	Lengua	Año	Técnica descrita
Papiro de Leyden X (Anónimo)	Griego antiguo	300 a. C.	Dorado con polvo de oro y plomo Difusion gilding
Naturales Historia (Plinio el Viejo)	Latín	79 aC	Foil gilding Leaf gilding Cold Mercury gilding
Vitruvio	Latín	I a.C.	Cold mercury gilding
Chu Jin Kuang Tu-Lu (Hu Gangzi)	Chino	II	Fire gilding
Mappae Clavicula	Latín	IX	Fire gilding Dorado con polvo de oro y plomo
Kitāb al-jawharatāin (al-Hamdānī)	Árabe	942	Leaf gilding Fire gilding
Kitāb al-jamājir (al-Burīnī)	Árabe	Ca. 1050	Fire Gilding
Mānasollasa	Sánscrito	1157	Oro en polvo por amalgamación
Silparatna	Sánscrito	XII	Oro en polvo por amalgamación
El Tratado de Theophilus	Latín	1150-1200	Fire gilding Leaf gilding Polishing gilding
The coloribus et artibus Romanorum (Eraclio)	Latín	XII	Fire gilding Gilding iron
Arāyisāl-jawāhir wa nafāyis al-‘atāyib (Abū’l-Qāsim Kāshnāi)	Árabe	Ca. 1300	Fire Gilding
De re metallica (Georg Agricola)	Latín	XVI ?	Mercury destillation
Trabajos de Benvenuto Cellini	Italiano	XVI	Fire gilding
Patente Wright and Elking	Inglés	1839 y 1840	Dorado Electrolítico

Tabla I. Recopilación de fuentes escritas ordenada cronológicamente.

CAPÍTULO 2: CORROSIÓN

Resumen.

Este capítulo expone los procesos de corrosión involucrados en sistemas de aleación base cobre procedente de entornos arqueológicos, comenzando desde una perspectiva muy elemental y conceptos básicos de corrosión. Poco a poco se centrará en la problemática de corrosión de los dorados y más específicamente en la problemática de los dorados procedentes del yacimiento de Calatrava la Vieja (Ciudad Real), ya que se han estudiado un gran número de objetos de este entorno, presentando una composición similar todos ellos y por tanto los mismos problemas de corrosión.

2.1 Conceptos básicos de corrosión

La corrosión es un tipo de reacciones químicas llamadas reacciones de oxidación-reducción, que se producen sobre un metal para formar productos más estables (óxidos), los cuales acaban por arruinar o degradar el objeto metálico.

Las reacciones de oxidación-reducción, son como cualquier otra reacción química en la que partiendo de reactivos obtendremos unos productos

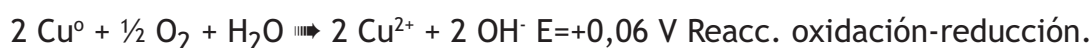
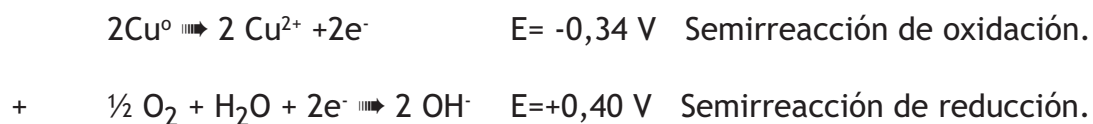


Para que se produzca una reacción debe haber intercambio de partículas entre los reactivos. En las reacciones ácido-base, por ejemplo, existe un intercambio de protones (H^+) mientras que en las reacciones oxidación-reducción, el intercambio es de electrones.

Para entender mejor estas reacciones se suele utilizar un mecanismo artificial que consiste en desglosar la reacción en dos semirreacciones. Realmente no existen de forma aislada, sino que la una necesita obligatoriamente que se produzca la otra simultáneamente para poder existir. La suma de estas dos semirreacciones nos dará la reacción de oxidación-reducción. Las llamaremos semirreacción de oxidación y semirreacción de reducción.

Veamos como es el funcionamiento de estas reacciones con un ejemplo típico

de un objeto de cobre abandonado, que con el paso del tiempo retorna espontáneamente a su forma mineral. En este caso con la presencia de oxígeno y humedad del propio ambiente puede formarse el ión Cu^{2+} , el cual se combinará con el oxígeno para formar CuO



Para que se produzca la reacción han debido de pasar tres condiciones:

- 1) Debe existir una semirreacción de oxidación o anódica
- 2) Debe existir una semirreacción de reducción o catódica.
- 3) Debe existir un medio conductor, tanto de electrones como de iones.

Si alguna de estas condiciones no se da, la reacción no llega a ocurrir, se dice entonces que está inhibida.

Una semirreacción es de oxidación si en ella una sustancia pierde electrones. Lo que es lo mismo, los electrones se encuentran sumando en el lado derecho de la semirreacción.

Una semirreacción es de reducción si una sustancia gana electrones. Lo que es lo mismo, los electrones se encuentran sumando en el lado izquierdo de la

semirreacción.

A partir de esto, se deduce que si una sustancia pierde electrones, necesariamente tiene que haber otra que los gane. Un proceso de oxidación siempre va acompañado de un proceso de reducción.

Un **agente oxidante** es la sustancia que oxida a otra, es decir, que toma sus electrones y por tanto se reduce.

Un **agente reductor** es la sustancia que reduce a otra, es decir, que le cede sus electrones y por lo tanto se oxida.

Determinada semirreacción frente al hidrógeno dará un intercambio de electrones, es decir una diferencia de potencial E (voltios). Para el estudio de las semirreacciones se ha llegado al siguiente convenio: “El potencial de la semirreacción del hidrógeno es siempre 0 (electrodo de referencia)”, esto nos da un punto de referencia a nivel mundial y nos permite confeccionar tablas con el potencial E de cada semirreacción.

Si la semirreacción del hidrógeno actúa como oxidación:



Si la semirreacción del hidrógeno actúa como reducción:



Sumando dos potenciales de semirreacción cualesquiera, si la resultante de la suma de sus potenciales es un número positivo, quiere decir que la reacción ocurre espontáneamente. Si es negativo, no se dará. No tiene energía (diferencia de potencial, o fuerza conductora) para que ocurra espontáneamente.

Los metales, salvo honrosas excepciones, como el oro, la plata y en raras ocasiones el cobre, no se encuentran en estado metálico en la naturaleza sino que forman parte de minerales (óxidos, hidróxidos, sales, etcétera) y es la acción humana la que, mediante calor (aporte de energía) los transforma desde su estado natural a su estado metálico. El estado metálico se encuentra en desequilibrio termodinámico. Los metales parecen estables pero si los observamos en periodos largos de tiempo cambian, envejecen, reaccionan con el medio para revertir a sus formas originales de óxidos.

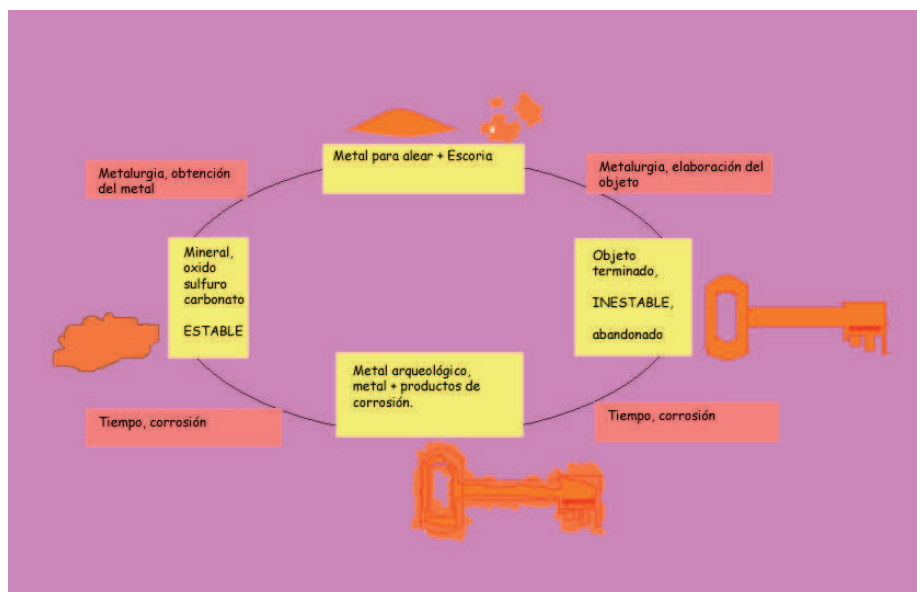


Figura 11. Esquema de la vida de un objeto de metal, desde su estado natural en forma de mineral, pasando por la metalurgia extractiva y el conformado, hasta su abandono y retorno al estado mineral a través de los procesos de corrosión.

Sería entonces fácil caer en la tentación de pensar que conociendo los potenciales electroquímicos se puede predecir y saber todo sobre la corrosión de los metales arqueológicos, pero por fortuna la realidad no es tan sencilla. Existen múltiples factores que influyen en una pieza arqueológica enterrada. Cambios de humedad, gran cantidad de aniones y cationes provenientes del suelo o de los propios productos de oxidación que rodean la pieza dando un abanico muy extenso de posibles reacciones, tensiones mecánicas internas o externas, corrientes vagabundas, heterogeneidades estructurales que provocan aumentos de potenciales, formación de ácidos minerales que disuelven la pieza, partes de la pieza aireadas frente a partes que no están en contacto con oxígeno, cristalizaciones de sales en el interior de la pieza, y un largo etcétera que complica la predicción de lo que se puede pasar a un material.

Por lo tanto tampoco debemos caer en el escepticismo y pensar que si la realidad es tan compleja no sirve el estudio de la corrosión. El conocimiento de lo que puede pasarle a un material en condiciones controladas es una poderosa arma para la lucha contra la corrosión. Esto es la base de la conservación. Si además conocemos el origen y la naturaleza de los productos de corrosión que distorsionan el objeto arqueológico podremos saber cómo actuar para devolver parte de su aspecto original. Esto es la base de la restauración.

2.2 Conceptos básicos de corrosión de objetos arqueológicos

La corrosión se presenta afectando a los metales en su estructura según una serie de procesos que tienen lugar en la pieza. Éstos se podrían resumir en seis procesos distintos descritos brevemente a continuación:

- **Corrosión generalizada:** Este es el tipo más común de corrosión. Se caracteriza por que tiene lugar de forma uniforme en toda la superficie expuesta de la pieza. El material original pierde espesor transformándose en una capa de productos de corrosión de mayor volumen que el original.

- **Corrosión localizada o picadura:** Este tipo la corrosión se limita a áreas específicas difíciles de predecir. Se producen huecos o fisuras que llegan a atravesar la pieza sin producir apenas productos de corrosión. Dentro de este tipo de corrosión uno particularmente perjudicial es la corrosión por aireación diferencial.

- **Corrosión bajo tensión:** Es un tipo de corrosión localizada que se debe a la acción combinada de dos factores: las tensiones externas o internas (residuales de la fabricación del objeto o defectos internos) y el medio específico (temperatura, tipo de metal, ambientes de cloruros, etc...). Este tipo de corrosión puede propagar una grieta catastróficamente llegando a la rotura de la pieza.

- **Corrosión de aireación diferencial:** Se produce en zonas de la pieza donde llega gran cantidad de oxígeno (que puede estar disuelto en el agua, no necesariamente tiene que estar la pieza al aire libre) frente a otras zonas donde la llegada de oxígeno está impedida y no llega al metal. Esta corrosión produce zonas localizadas de pH muy ácido. La presencia de aniones despasivantes (como el cloro) generan ácidos minerales (HCl) que disuelven el metal. Es un proceso autocatalítico y una vez que se inicia se propaga cada vez a mayor velocidad.

- **Corrosión microbiológica:** Es debida a la presencia de microorganismos, fundamentalmente bacterias, que en su metabolismo generan productos oxidantes. La presencia de agua y calor generan un cóctel exquisito para el desarrollo de actividad microbiológica.

- **Corrosión electroquímica:** Es debida al contacto de un metal más noble (mayor potencial) con otro menos noble (menor potencial). El resultado es la disolución u oxidación del metal menos noble.

Debido a estos tipos de corrosión la pieza comienza a perder su naturaleza metálica transformándose en productos de corrosión los cuales tienen siempre una densidad menor que la del metal y por tanto un volumen mayor. Este proceso de aumento de tamaño de la pieza está descrito por la relación Pilling-Bedworth (PB):

$$PB = \frac{\text{Pesoóxido generado} \cdot \text{Densidadóxido generado}}{\text{Pesometal} \cdot \text{Densidadmetal}}$$

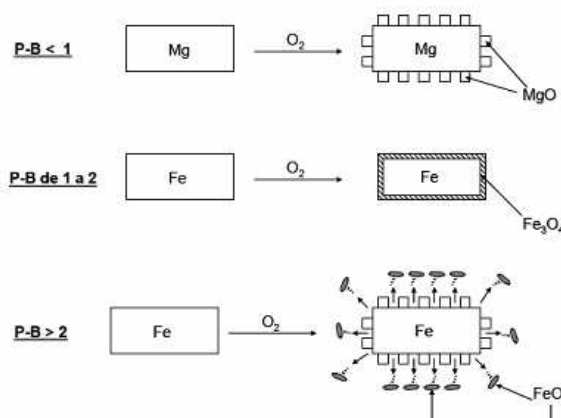


Figura 12. Relación Pilling Bedworth. Metales con valores de P-B por debajo de la unidad desarrollan óxidos poco pasivantes y porosos, la corrosión progresa en estos casos. Metales con valores de P-B entre 1 y 2 forman capas coherentes con el sustrato metálico y son pasivantes. Metales con valores de P-B superior a un valor de 2 forman óxidos con mucho volumen y al formarse la corrosión se descascarilla, dejando zonas en contacto con la atmósfera y la corrosión progresa.

Estos óxidos proceden de la combinación del metal con el oxígeno de su entorno. Esto quiere decir que también interviene el factor de difusión del oxígeno, el cual deberá atravesar la capa porosa de óxidos hasta llegar al núcleo metálico. En la mayoría de los casos en los metales arqueológicos, a excepción del plomo, la capa de corrosión es suficientemente porosa para que se siga dando la reacción. Estos procesos de difusión de oxígeno dan lugar a estratigrafías relativamente definidas características de cada metal. Si bien es cierto que cada pieza es única y presenta una corrosión dependiente del tipo de suelo (acidez, humedad relativa, bacterias, composición, etcétera).

Llegados a este punto podemos preguntarnos cuáles son los óxidos que forman estas estratigrafías típicas para tener una idea de lo que nos podemos encontrar. En un principio, según la Regla de los Grados de Reacción de Ostwald “en todo fenómeno, el sistema que se produce primero no es el más estable, sino el más próximo del estado inicial”. Pero la realidad es que esta

pregunta tiene su respuesta en la estabilidad de los compuestos de metal y oxígeno a una temperatura dada, lo que está reflejado en su diagrama de fases.

La última cuestión que uno puede plantearse es por qué algunas piezas arqueológicas a pesar de haber estado enterradas menos tiempo están mucho más afectadas que otras más antiguas. La respuesta es por las condiciones que han sufrido una y otra. Medios más agresivos (pH, temperatura, humedad, cloruros, etc...) arruinarán antes el objeto, perdiendo quizás, todo su núcleo metálico. Cuando una pieza se corroe, los óxidos e hidróxidos formados atrapan parte de su entorno, (cuarzo, tierra, aluminosilicaos, raíces, etcétera) pero también, en tiempos muy largos, hay una difusión de átomos metálicos hacia el entorno que le rodea creando una atmósfera reductora, que protege la pieza y llega a estabilizar y parar la corrosión. Corrimientos de tierra o incluso la acción de recuperación del objeto por parte del arqueólogo, desbaratan esta atmósfera reductora que lentamente la propia pieza metálica ha creado a costa de su propia corrosión. Ahora tendremos nuestra pieza otra vez en una situación de no equilibrio y empezará a corroerse rápidamente (80). En el caso específico de los hierros antiguos este problema es muy acusado (81). Hoy día un grupo de investigación daneses apuesta por la posibilidad de recuperar las piezas de los yacimientos, estudiarlas y volverlas a enterrar en su lugar de descubrimiento con el fin de parar la rápida y paulatina corrosión que sufren en esos climas tan húmedos ya que por ahora no hay soluciones de conservación realmente eficaces y

económicas.

Una de las principales metas en la conservación y restauración de objetos de procedencia arqueológica es recuperar la “superficie original” del objetos, es decir, recuperar la forma y dimensiones que hubiera tenido el objeto durante su tiempo de vida útil hace cientos o quizás miles de años. Cómo se sabe ya no existe metal en la superficie original y sus dimensiones originales se han perdido, por lo tanto un convenio muy utilizado es limpiar el objeto hasta la llamada pátina. La definición más extendida es la siguiente “Generalmente pátina se refiere a la superficie de óxidos, compacta, de aspecto apagado y suave que adquieren los objetos con el paso del tiempo y es sinónimo de envejecimiento”.

Creo necesario acotar la definición aún más y por tanto durante el transcurso de este trabajo cuando hablemos de pátina en metales arqueológicos nos referiremos a la capa de óxido más estable, que se encuentre en contacto con el núcleo metálico, y que en cierto modo, nos dará una idea de la forma que pudo tener el objeto antes de su corrosión. Es por esta razón por lo que se busca en el campo de la restauración limpiar las concreciones y óxidos hasta llegar a la pátina, la cual tendrá para el objeto ya limpio una triple misión: servir como primera barrera para que no se reactive la corrosión, ya que será más pasiva que el metal desnudo, indicarnos aproximadamente las dimensiones que pudo tener el objeto original (es tradición llamarlo superficie original) y por último, una misión puramente estética.

2.3 Corrosión del cobre de origen arqueológico

Existen dos óxidos de cobre principales a la hora de enfrentarnos a esta amplia gama de materiales, la cuprita (Cu_2O) de aspecto rojizo y la tenorita (CuO), de un color que oscila de gris a negro verdoso. Los óxidos de cobre son muy poco porosos y bastante protectores, así que por fortuna en general los objetos de esta naturaleza suelen conservar un gran núcleo metálico. El óxido que se da en mayor extensión es la cuprita, siendo la tenorita el óxido asociado a altas temperaturas y procesos de corrosión complejos (82).

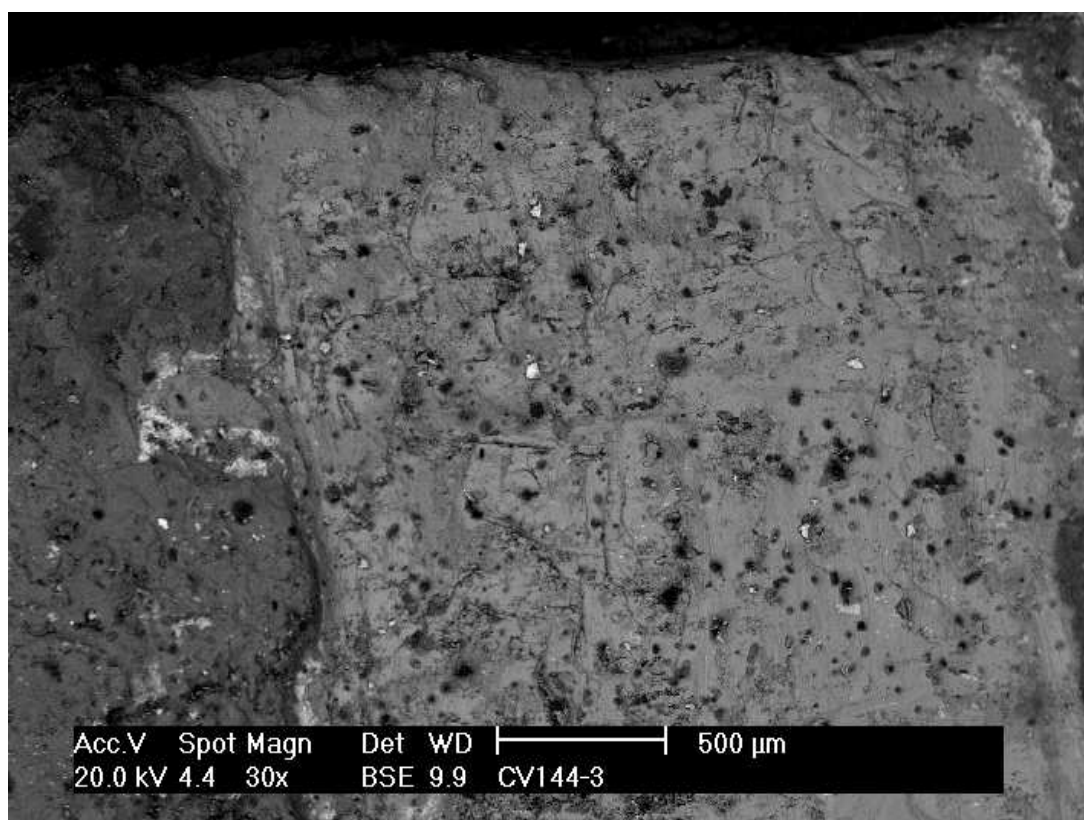


Figura 13. Objeto arqueológico de aleación base cobre. Se ha retirado la pátina para realizar un análisis (zona de la derecha). En la zona de la izquierda se aprecia la superficie de la pátina. Microscopía electrónica de barrio electrones retrodispersados.

La presencia de hidroxicarbonatos, tales como la azurita o malaquita, también son muy frecuentes en objetos de procedencia terrestre. Además la mayoría de los hidroxicarbonatos de cobre son muy fácilmente reconocibles por tener colores muy llamativos, como azul o verde (82, 83).

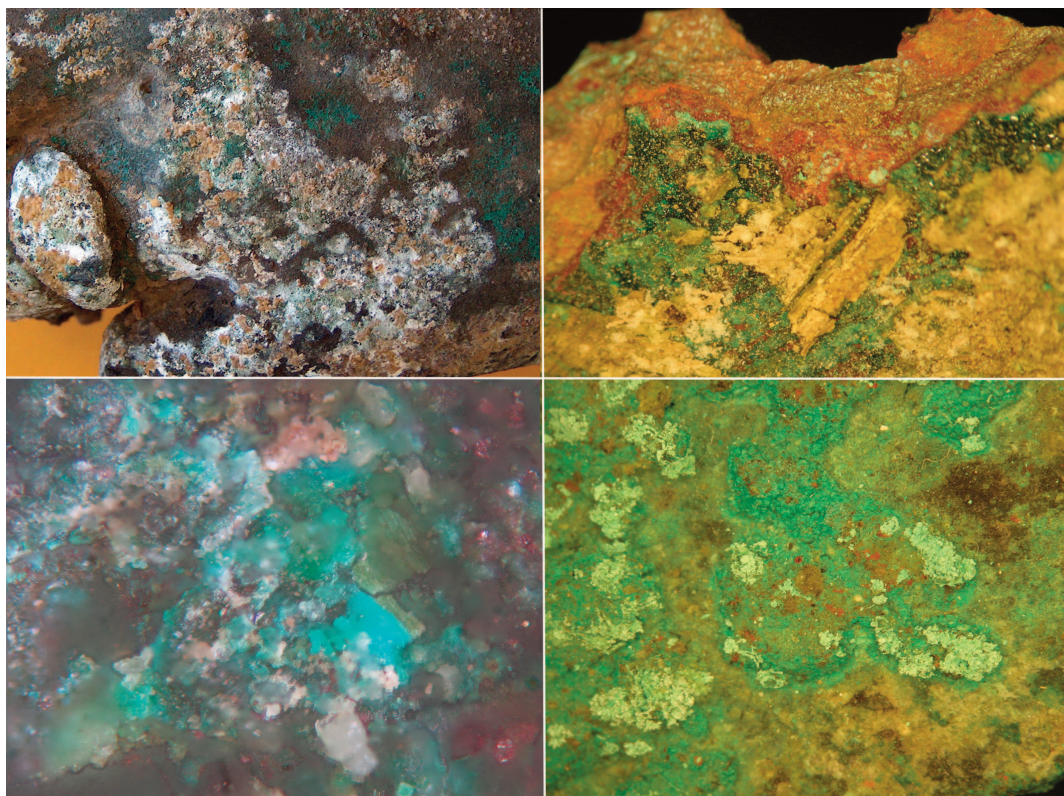


Figura 14. Distintos tipos de corrosión de origen arqueológica sobre objetos de cobre. De izquierda a derecha (fila superior): Pátina de cuprita con concreciones de silicatos. Cuprita activa y malaquita. De izquierda a derecha (fila inferior): Cristales de azurita. Hidroxiclорuros de cobre (nantokita y paratacamita).

Pero el gran problema de corrosión que presentan estos materiales se debe a la presencia del ión cloro, en su forma de nantokita y paratacamita, dos compuestos que presentan un color blanquecino-verdoso de aspecto ceroso. Los cloruros de cobre (nantokita) pueden permanecer en la pieza inactivos hasta que reaccionan con la humedad y el oxígeno formando los trihidroxiclорuros de cobre, que expanden su volumen generando tensiones internas. Estas tensiones acaban por provocar fracturas o roturas. La

presencia de estas sales se manifiesta como erupciones pulverulentas/cerosas de color verde claro e incluso en casos realmente afectados, un ácido de color verde oscuro que puede supurar del bronce. Esto es conocido como la enfermedad del cobre y es capaz de reducir un objeto aparentemente sólido a un sinterizado de polvo verde claro (84).

El proceso por el que ocurre la llamada enfermedad del cobre es el siguiente:

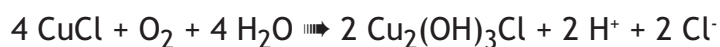
El cloruro de cobre reacciona con el agua para formar ácido mineral concentrado y cuprita.



El ácido generado disuelve el cobre metálico generando más cloruro de cobre.



Estas reacciones cíclicas son las responsables de que el cloruro de cobre esté siempre presente. Además termodinámicamente es muy favorable que el cloruro de cobre en presencia de oxígeno forme los trihidroxicloruros mencionados antes con los problemas que conllevan.



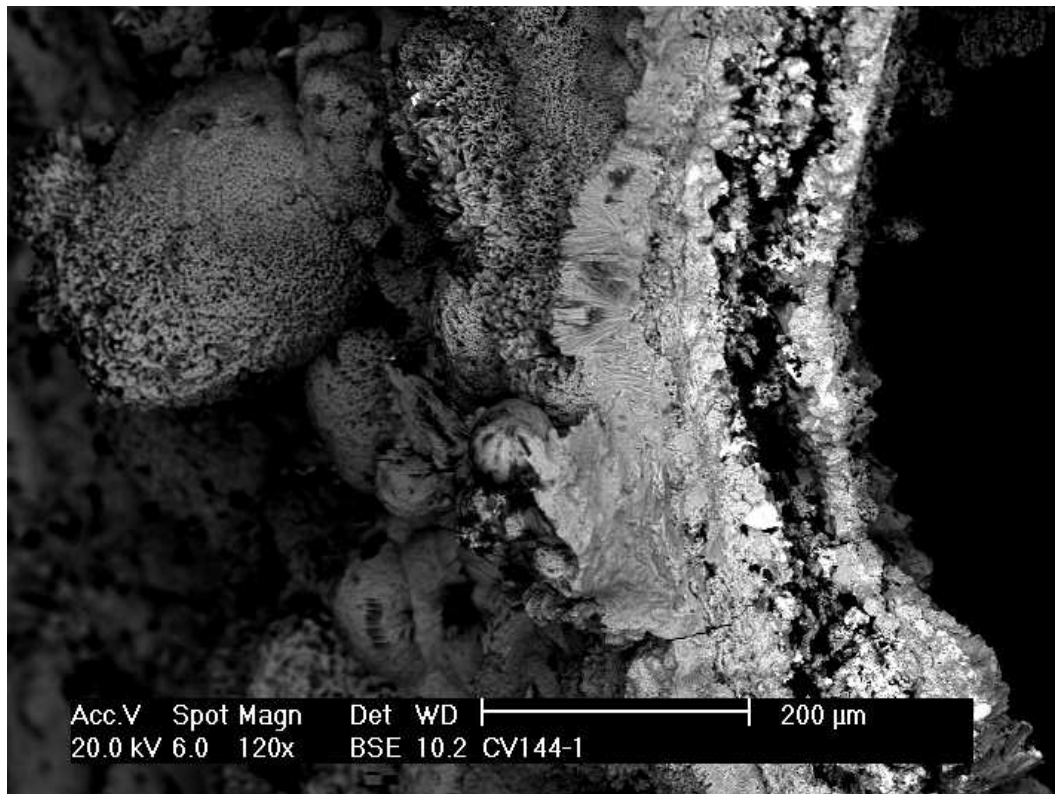


Figura 15. Pared rota de un objeto de latón completamente mineralizado y afectado por la enfermedad del bronce. Se aprecia que no pueda nucleo metálico. La corrosión oolítica son hidroxiclорuros de cobre. Microscopía electrónica de barrido, electrones secundarios.

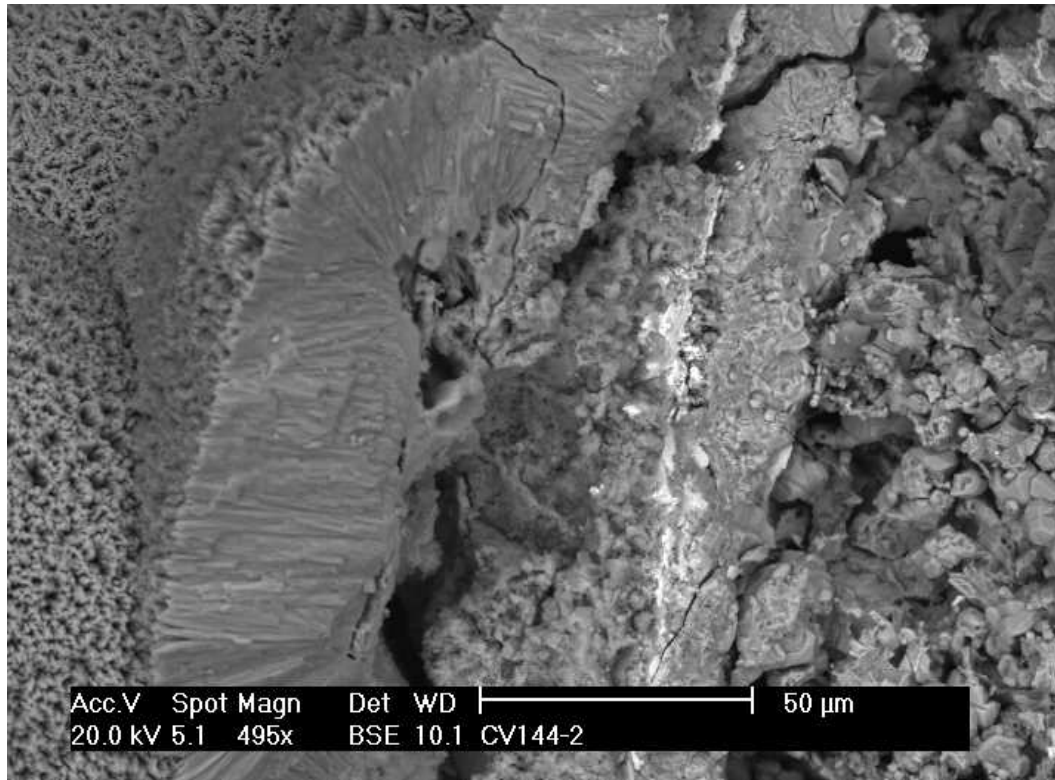


Figura 16. Hidroxiclорuro de cobre a mayores aumentos. Se aprecia el crecimiento oolítico de forma radial que da lugar a la llamada “ampolla” de corrosión. Microscopía electrónica de barrido, electrones retrodispersados.

Otro contaminante principal de los objetos base cobre es el (SO_2), que se combina con el ambiente ácido formando H_2S , que tiene un gran carácter corrosivo para este tipo de aleaciones y formando en la pátina compuestos de brochantita CuSO_4 (85, 86). El daño debido al SO_2 se intensifica por la presencia del NO_2 , el cual tiene un efecto sinérgico que acentúa la corrosión.

Compuesto o mineral	Fórmula	Color o aspecto
Azurita	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$	Azul
Malaquita	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	Verde oscuro
Cuprita	Cu_2O	Rojo
Tenorita	CuO	Gris a negro
Nantoquita	CuCl	Blanco-verde ceroso
Cloruro de cobre hidratado	$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Azul claro
Atacamita	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ortorrómbica	Verde claro vítreo
Paratacamita	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ romboédrica	Verde claro
Clinoactacaminta	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ monoclinica	Verde claro
Botallackita	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ monoclinica	Verde-azulada claro
Anarakita	$(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	Verde claro
Calcosita	Cu_2S	Negro
Novelita	CuS	Azul-negro
Hidrociantita	CuSO_4	Verde
Antlerita	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)$	Verde
Brochantita	$\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$	Verde
Crisolita	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Azul-verde

Tabla II. Productos de corrosión típica esperados en objetos arqueológicos de base cobre.

2.4 Corrosión de aleaciones base cobre de origen arqueológico

Las principales aleaciones de base cobre que se dan en la antigüedad involucran bronce, bronce plomados y latones. Además suelen estar acompañadas de elementos minoritarios procedentes de la propia metalurgia extractiva. Estos elementos traza suelen ser buscados en los análisis arqueometalúrgicos para intentar identificar la procedencia de la mena mineral de la que se extrajo el metal y hacer una datación espacial o bien, intentar clasificar según una datación temporal qué tipo de aleaciones se utilizaban en épocas distintas y por culturas distintas (87, 88). Estos datos junto con la tipología del objeto, el estrato del terreno donde fue hallado y su contexto histórico ayudan a obtener información de nuestra historia pasada.

La forma ideal de conocer la composición de un metal es medir con algún método instrumental el propio metal. Esto conlleva retirar la pátina y la corrosión del objeto o incluso realizar una sección. Pero en muchas ocasiones no es posible o no es ético realizar un método destructivo para el objeto o su pátina debido a que pertenecen al Patrimonio Cultural de todos y son objetos únicos. Se hace imprescindible conocer la estratigrafía de la corrosión, si los aleantes van a influir en los procesos de corrosión y cómo se produce la corrosión (89).

Es conocido que durante la corrosión, la pátina va a enriquecerse o aumentar

su concentración en algunos elementos aleantes y por tanto las medidas instrumentales que se realicen en la propia pátina pueden llevar a la conclusión de que el objeto está más aleado que la composición real del metal (90 - 92).

Sobre objetos de origen arqueológicos se encuentran productos de corrosión propios no tan comunes en el mundo de la industria, ya sea por ser minoritarios o por no haber tenido las aleaciones modernas el tiempo y el entorno necesario para desarrollarlos. La libethenite, $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ es un fosfato identificado por primera vez por Geilmann y Meisel en bronce asociados a huesos (93). Una variante de esta sal que incorpora Ca, Na y Cl llamada Sampleita $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ fue encontrada por Fabrizi et alii en una amplia gama de bronce procedentes de Memphis, Egipto, por tanto en objetos de procedencia de ambiente desértico podría encontrarse este tipo de sal (94). Otro tipo de compuestos que se desarrollan sobre bronce de Patrimonio Cultural pueden ser acetatos de cobre $\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$. Este tipo de sales no son realmente procedentes de su origen arqueológico sino desarrollado durante la vida del objeto en vitrinas de museos. Si la vitrina es de madera, puede envejecer formando ácido acético en pequeñas proporciones. Como la vitrina está sellada, la concentración en ácido aumenta y puede llegar a desarrollarse esta sal de color azul celeste sobre el objeto de bronce (95).

Cuando las condiciones donde ha permanecido el bronce son extremas como

en condiciones marinas, podemos encontrar productos de corrosión no muy comunes, este el caso de la spionkopite, $\text{Cu}_{39}\text{S}_{28}$ (96). Este compuesto se produce en condiciones anaeróbeas al igual que la covallita.

2.5 Los latones. Descinificación

Se dice que una aleación de cobre es un latón cuando un objeto arqueológico presenta cinc como elemento aleante mayoritario. La explicación más común que se argumenta es que se utilizó para cambiar el color del cobre y tornarlo más amarillento. Este efecto estético es muy deseado y es cierto que los latones encontrados en época romana y medieval son objetos pequeños normalmente trabajados por tratamientos mecánico-térmicos en forja como hebillas, chapas de cinturón, broches y candelabros, donde es indudable que todos ellos poseen una fuerte carga estética a la hora de seleccionar el material para su fabricación.

Alear con cinc un objeto de cobre conlleva una ventaja durante su vida de uso útil: aumenta la resistencia a la corrosión del objeto. Este es un concepto muy utilizado en los últimos siglos y de hecho es un criterio a tener en cuenta en el diseño y selección de materiales para la industria. En mi opinión no habría que desestimar esta idea cuando pensamos en los procesos de selección de material que utilizaban en la Antigüedad y Edad Media para fabricar objetos.

Si bien el latón o aleaciones cobre-cinc-estaño en colada no se utilizaron hasta época post medieval (después del 1600) y Moderna (después del 1900) existen gran número de objetos de latón en épocas anteriores (Medieval y romana), pero nunca por procesos de fundición. Esto es debido a que el proceso tecnológico a su alcance era la cementación. Las referencias a la formación de esta aleación en el mundo árabe son dadas por al-Hamdani y al-Muqqadasi. Éste último cuenta como recogiendo ciertas piedras de Kirmän, Irán (supuestamente cincita). Se rodea la barra de cobre con las piedras machacadas hasta que tenga el color del hierro. Se introducían las barras en un horno espaciadas entre sí para que el vapor (*tütiya*) que desprende las tierras pudiera pasar entre ellas. Cuando se enfriaban las barras la *tütiya* sublimada había convertido el cobre en latón. al-Hamdani da otra receta según la cual se recogen ciertos minerales, se muelen y se introducen en cobre fundido que da lugar a *tütiya*; que transforma el color del cobre en un amarillo rojo (41). Es notable como el aunque no conocieran el cinc metálico, habían desarrollado una palabra específica (*tütiya*), que no designaba al mineral de cinc, ni al latón, sino que se refiere al vapor capaz de realizar una cementación en el cobre. Si el proceso de cementación era suficientemente largo se podía cementar o alear completamente un objeto pequeño y no de mucho grosor. Este proceso tecnológico produce una limitación ya que sólo se pudo alear hasta un 30 % en peso, por lo tanto latones de más concentración han de ser forzosamente de una época post medieval. Pero si se analiza la pátina o la corrosión de los objetos medievales podemos llegar a encontrar una relación cobre:cinc de hasta 50 % en peso.

Esto no quiere decir que la composición del metal tenga un cincuenta por ciento de cinc sino que ha sufrido un proceso de enriquecimiento de cinc en la corrosión llamado descincificación.

Un latón que sufre un proceso de corrosión primero desarrolla una capa de óxido de Zn^{2+} (ZnO) captando oxígeno atmosférico. Este óxido es bastante coherente y poco poroso, propiedades que le dan un carácter pasivante; es decir, que dificulta el paso del O_2 y por tanto detiene la reacción catódica deteniendo el proceso de corrosión. Es por esto que los latones son más resistentes a la corrosión que el cobre.

En una primera fase Zn actúa de ánodo y se disuelve $\Rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

La formación del óxido será $\text{Zn}^{2+} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \Rightarrow \text{ZnO}$

El ZnO dificulta el paso de O_2 a su través impidiendo la reacción catódica.

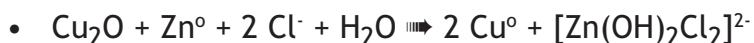
El problema de la descincificación se da en ambientes ricos en el anión Cl^- , típico de enterramientos con suelos ricos en sales de atacamita, ambientes marinos, etcétera. En estos ambientes entra en juego la formación de cloruro de cobre CuCl a través del intermedio $[\text{CuCl}_2]^-$ adsorbido en la superficie del metal.

En un latón el Zn es menos noble que el Cu (tiene un potencial electroquímico menor), pero también se da el desarrollo de Cu_2O a través del intermedio CuOH^+ adsorbido en superficie.

En la superficie del metal se dará las siguientes reacciones:



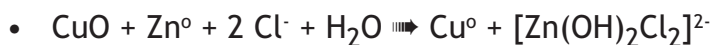
Al reaccionar el intermedio de cloruro de Cu(I) con el cinc metálico se disuelve este a expensas de que el cobre retorne a su estado metálico, dejando libre el ión cloro para adsorberse en superficie y volver a formar otro $[\text{CuCl}_2]^-$ e iniciar de nuevo la reacción.



El óxido de Cu(I) formado se reduce con la presencia de Zn y cloruros y agua para formar el cloruro básico de cinc y cobre metálico.



El óxido de Cu(I) al entrar en contacto con el cinc metálico (menos noble) se reducirá a cobre metálico a expensas de la formación de óxido de cinc.



El óxido de Cu(II) al reaccionar con el zinc metálico, cloruros y agua darán la reducción del óxido a cobre metálico y la formación, otra vez, de la sal de cloruro básica de cinc.



El óxido de Cu(II) en presencia de Zn metálico se reduce a cobre metálico a

expensas de la formación de óxido de Zn.

Ocurren estas cinco reacciones en la superficie del latón. Todas ellas tienen como resultado la reducción del cobre a su estado metálico, por lo tanto no se está perdiendo cobre, pero sin embargo se favorece la formación de óxido de Zn. Como tenemos hidroxiclорuros de Zn que poseen mayor volumen que el ZnO acabará por romper la capa de propiedades pasivantes que se ha podido formar (97-99).

En definitiva, estamos en un proceso por el cual el Zn superficial se pierde en su forma de óxido mientras que el óxido de cobre formado retorna al metal. Esto lleva a que la composición de la superficie del metal se “enriquece” en cobre y se empobrece en Zn. A nivel superficial es como si tuviéramos una aleación Cu/Zn distinta a la que tiene el núcleo de la pieza (o bien la composición original que tuvo la superficie del objeto).

Se puede ir más lejos, ya que en la superficie al haber menos cinc, la pieza es menos resistente a la corrosión y en ambiente de cloruros una pieza de latón llega a degradarse más que una pieza de cobre puro.

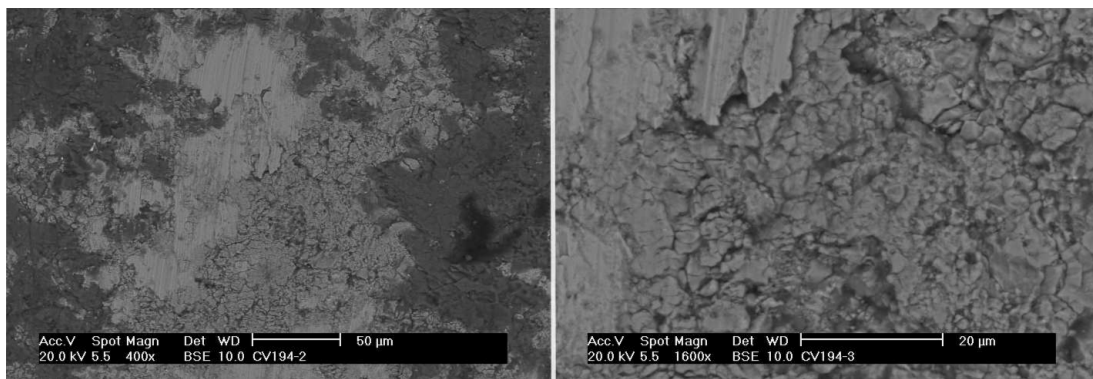


Figura 17. Objeto de latón medieval. Superficie afectada por el fenómeno de descinificación. Izquierda imagen de microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados. Derecha imagen de detalle de la descinificación con microscopía electrónica de barrido, electrones secundarios.

2.6 Bronces con plomo

Se conoce el hecho de que al corroerse un bronce con plomo, las segregaciones de estaño/plomo tienen más afinidad con la fase formada por cuprita/tenorita que permanecer en el propio metal. Según Ferretti el proceso está relacionado con la corrosión a alta temperatura durante la manufactura del objeto, más concretamente en un rango en el que el plomo se encuentra líquido pero todavía atrapado en una estructura de cobre sólida. Se daría entonces un proceso de liquifacción parecido a la absorción del líquido por un papel absorbente, donde la estructura porosa del óxido cumpliría este papel. La pérdida de plomo comprendería un espesor dependiendo del alcance de la red interconectada de segregaciones interdendríticas de plomo.

El mecanismo de pérdida de plomo no se conoce en profundidad pero el hecho se hace presente en numerosos estudios arqueométricos. Quizás en el

desarrollo de la corrosión natural aunque no se encuentre en un rango de alta temperatura, sí puede jugar un importante papel el tiempo como factor termodinámico que favorezca la segregación de plomo hacia una capa de corrosión porosa donde termodinámicamente sea más estable su presencia. La aleación de bronce con plomo también se ve afectado por los cloruros, incluso llegan a formarse cloruros de plomo en la pátina (100). Otro tipo de cloruros de plomo como la piromorfita de color azul-verdoso pálido $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)$ puede desarrollarse junto con azurita, malaquita, cerusita y cuprita. Este hecho se ha detectado en una estatua de bronce procedente de China (101).

El hecho de enriquecimiento de la pátina en plomo lleva a Figueirido et alii. a proponer un método específico para conocer la cantidad real de plomo/estaño de los objetos recuperados en el yacimiento de Fraga dos Corvos (Portugal) a través de medidas cuantitativas en la corrosión y pátina de los objetos. El método se basa en los trabajos de Robbiola et al. en los que trata la problemática de pérdida de plomo. Figueirido llega a la conclusión de que en el entorno geoquímico de Fraga dos Corvos el enriquecimiento de plomo es cinco veces superior en la corrosión cuando esta capa es de 100-125 μm y llega a ser ocho veces superior a la concentración real del metal cuando la capa de corrosión es de un espesor mayor de 200 μm . (102, 103)

Los estudios de Robbiola y Figueirido son dos buenos ejemplos de la magnitud de los fenómenos de enriquecimiento en elementos de la capa de corrosión

cuando tratamos con materiales arqueológicos. Estos fenómenos físicos, suelen ser ignorados en la industria moderna y por tanto el arqueómetra debe conocer estas singularidades de la corrosión producida en largos periodos de tiempo y en ambientes de enterramiento y cómo sacar partido de ellos para proponer métodos que velen por la preservación y la no destrucción parcial de los objetos de Patrimonio Cultural cuando se pretende obtener datos analíticos.

2.7 Corrosión en objetos con recubrimiento

El tratamiento de un objeto para recubrir su superficie muchas veces tiene como misión detener la corrosión. Típicamente el objeto estará fabricado de un metal sensible a la corrosión, barato y con unas propiedades mecánicas necesarias para la misión a la que está destinado, como podría ser el cobre. Entonces se escogerá un metal con un potencial electroquímico mayor para depositar una fina capa de éste sobre la superficie del objeto. Si el recubrimiento es continuo aislará el núcleo del objeto de la condiciones de la atmósfera. Normalmente los recubrimientos más inertes son los metales nobles como oro, plata, platino y metales de transición como el níquel o el cromo.

Otras razones por las que se realiza un recubrimiento son que el material del recubrimiento posea alguna propiedad deseable como pudiera ser la baja resistencia al paso de los electrones, pero el coste de fabricar el objeto

totalmente de este material sea inviable. Un ejemplo de esto serían los cables recubiertos de plata u oro como conductores para microelectrónica. También hay que tener en cuenta los objetos que se recubren con un metal noble por su acabado estético que resulta de más bajo costo que la fabricación del objeto macizo en ese metal. Este caso queda bien reflejado en elementos de cubertería de lujo o piezas de metalistería y ornamentación.

Tanto si lo que se busca es la propiedad anticorrosiva del núcleo del objeto o si la intencionalidad del recubrimiento es de abaratar costos, el recubrimiento es un metal más noble y por tanto la corrosión queda inhibida en gran parte de la vida útil del objeto. Quizás los recubrimientos que puedan ser más sensibles a la acción de los elementos atmosféricos sean los de plata donde se puede llegar a desarrollar una mezcla de óxido de plata y sulfuro de plata que ennegrece la superficie y ofrece resistencia al paso de los electrones a su través.

Hasta ahora hemos supuesto que el recubrimiento es un metal de distinta naturaleza al sustrato, como los dorados, el tema principal de este trabajo. Pero hay que mencionar que en la antigüedad también se realizaban recubrimientos de óxidos artificiales sobre objetos de bronce. El patinado o policromía, como se conoce esta técnica, fue desarrollada desde el antiguo Egipto. Este tipo de recubrimientos confiere una gran carga estética y se desarrollaban coloraciones diferentes según la temperatura y proceso aplicado sobre el bronce. Cabe reseñar los trabajos de La Niece sobre objetos

egipcios(104), Lafuente que aporta una visión global del tema (105), Melikian-Chirvani que describe pátinas blancas en objetos de Irán (106).

Como se ha expuesto, el recubrimiento es una buena solución para evitar la corrosión durante la vida útil del objeto, es decir, durante unas décadas; pero ¿qué ocurre cuando el objeto es abandonado durante largos periodos de tiempo, como podrían ser cientos de años?

2.8 Corrosión de objetos con recubrimiento de origen arqueológico

En el caso de ser abandonados durante largos periodos de tiempo hay que tener en cuenta que el propio recubrimiento de metal noble se convierte en la causa de degradación del núcleo del objeto que estaba destinado a proteger. En la interfase recubrimiento/núcleo se produce una superficie donde existe una diferencia de potencial electroquímico. Esto es en realidad, una pila electroquímica que desencadenará en la formación de una superficie anódica donde se disuelve parte del material del núcleo del objeto. Los óxidos formados aumentan de volumen creando una tensión interna en la capa del recubrimiento. El recubrimiento se deforma hasta llegar a la ruptura puntual y la consecuente salida del óxido al exterior, momento en el que la humedad, el oxígeno y cationes o aniones del entorno del objeto pueden penetrar a través de la corrosión que ha aflorado a superficie hasta el interior del objeto, aumentando la consecuente velocidad de corrosión del núcleo del objeto y

agravando los problemas de degradación.

Los primeros estadios del mecanismo de corrosión descritos, es decir hasta que el recubrimiento se rompe, son muy lentos y puede llevar un gran número de años, pero hay que tener en cuenta que muchos objetos han sufrido una vida útil antes de ser abandonados y el recubrimiento bien pudiera estar ya rayado en algún punto o adelgazado por su uso. En estos puntos la capa de recubrimiento sería más fina o incluso puede llegar a no existir y entonces permitiría la entrada de oxígeno iniciando el proceso de corrosión. En estos casos se podría pensar que el mecanismo de corrosión predominante sería el de picadura, pero no es así. Al existir toda una superficie anódica inmediatamente debajo del recubrimiento la corrosión se extiende por la superficie de todo el objeto. Esto conlleva dos consecuencias, los óxidos formados son capaces de romper el recubrimiento en otros puntos del objeto formándose otros focos de entrada de humedad y oxígeno y además el avance de la corrosión en el objeto es similar a la corrosión generalizada.

Cuando tratamos los objetos de origen arqueológico desde la óptica de la restauración con el fin de la preservación del Patrimonio Cultural para su disfrute y estudio es necesario rescatar la superficie del objeto. En este caso la importancia de los objetos reside en recuperar la superficie del recubrimiento. Las dificultades con que se enfrenta en la restauración de los objetos es el resultado del mecanismo descrito en la figura 18.

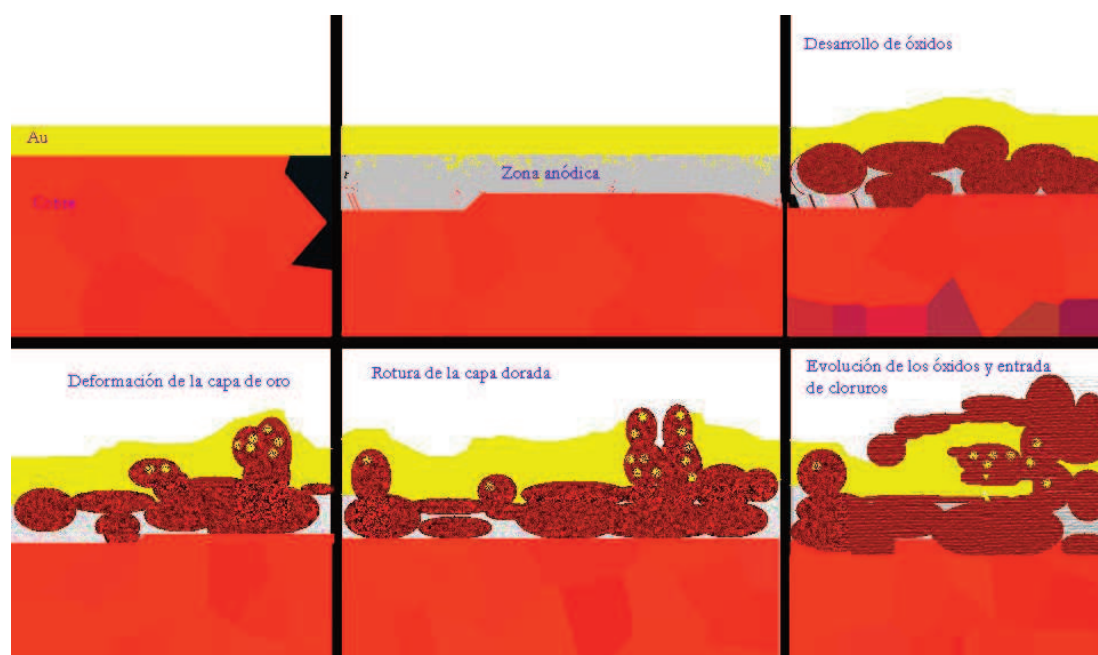


Figura 18. Esquema de la evolución de la corrosión en un objeto dorado. En una primera fase se forma una zona anódica, que se desarrollará en forma de óxidos e hidroxiclорuros aumentando de volumen. El recubrimiento de oro se deforma hasta que se rompe puntualmente. Los productos de corrosión envuelven la capa dorada y son a su vez una vía de entrada de oxígeno y aniones debido a su porosidad.

- La corrosión del núcleo del objeto ha desplazado el recubrimiento, rompiéndolo en zonas puntuales y deformando su espesor y forma.
- La corrosión del núcleo ha aflorado a la superficie y avanza extendiéndose sobre la superficie exterior del recubrimiento llegando a formar una costra exterior uniforme que envuelve todo el objeto.
- Como la zona anódica se encuentra debajo del recubrimiento, en algunas zonas se puede desprender la corrosión que sustenta el recubrimiento, perdiéndose parte del recubrimiento para siempre. Estas faltas son denominadas en restauración lagunas.

Para recuperar la superficie del recubrimiento se debe retirar la capa de corrosión que se encuentra encima de éste. Las implicaciones y problemas que esto conlleva se tratarán en detalle en capítulo VI dedicado a la restauración y conservación de los dorados.

Una vez identificados y comprendida la complejidad de la corrosión en objetos de recubrimiento dorado (107, 108) se tratará de abordar la limpieza. De forma tradicional la manera de retirar estos productos de corrosión ha sido la utilización de un bisturí quirúrgico en manos de un restaurador profesional. El cual irá retirando mecánicamente las capas de corrosión hasta llegar al recubrimiento metálico. Durante el transcurso de este estudio se han restaurado numerosos objetos de cobre sobredorado, es decir el núcleo es cobre y el recubrimiento es oro. Todos los restauradores que han intervenido en los objetos han podido apreciar que la corrosión que antecede a la superficie de oro presenta unas propiedades mecánicas distintas a la corrosión típica del cobre. La corrosión sobre el recubrimiento es más dura, compacta y difícil de retirar. Este hecho no deja de ser una apreciación subjetiva, pero es sorprendente el grado de sensibilidad que puede desarrollar la mano en conjunto con un bisturí. La sutileza de la presión ejercida y cómo responde mecánicamente el óxido son datos de muy difícil cuantificación, pero que varios profesionales de la restauración con muchos años de experiencia llegaron a las mismas conclusiones resultó un punto de partida para intentar explicar porqué una capa de corrosión que en principio

posee la misma composición química que el resto, es más resistente mecánicamente cuando se encuentra inmediatamente encima del recubrimiento de oro.

La corrosión que envuelve al recubrimiento de oro desde la parte exterior no debe presentar ninguna diferencia de composición con la que se forma en capas subsiguientes, así que la explicación debe encontrarse en la cristalización del óxido. Es conocido el hecho de que ciertos óxidos al crecer sobre una superficie metálica reproducen la cristalinidad del sustrato, este hecho recibe el nombre de epitaxia. Durante la epitaxia el crecimiento del óxido se ve influenciado por el parámetro de red cristalino del metal sustrato. La formación del óxido no conserva sus parámetros de red convencionales, sino que se distorsionan sus posiciones atómicas en el cristal para coincidir con el parámetro de red que impone el sustrato. De esta forma y en el caso que nos ocupa se estaría creando un óxido de cobre con parámetros de red menores inducido por la cristalinidad del oro. Además la formación de los cristales de óxidos será ordenada e impuesta por el oro. La estructura resultante es más compacta y sus propiedades mecánicas y dureza aumentarán. Además estará fuertemente ligado al sustrato debido a su afinidad en las distancias del parámetro de red. Cómo la formación del óxido no tiene condiciones controladas y no es homogénea una vez crecida la primera capa epitaxial, las subsiguientes capas de óxido irán relajando sus parámetros de red hasta llegar a las distancias esperadas en el óxido correspondiente, volviendo a presentar unas propiedades mecánicas

normales.

2.9 Corrosión de los objetos dorados procedentes de Calatrava la Vieja

El conjunto de objetos dorados estudiados procedentes del yacimiento de Calatrava la Vieja presentaron un mismo tipo de corrosión (109). Los objetos eran suministrados al laboratorio en bolsas de plástico y con su sigla correspondiente según habían sido recuperados del yacimiento. Los dorados arqueológicos tienen una apariencia idéntica a los objetos de latón y bronce ya que el dorado está cubierto por una espesa capa de óxidos, carbonatos y restos de tierra. La tipología del objeto se utilizó como un primer criterio para empezar discriminar los dorados. Normalmente los dorados encontrados son objetos ornamentales de pequeño tamaño como anillos, placas de cinturón, cadenas, apliques para muebles o cuero, o bien arreos de caballo. Se utilizó con bastante éxito la radiografía como método no invasivo para discernir cuáles de los objetos estaban dorados. Las placas radiográficas también aportaban otro tipo de información como la existencia de núcleo metálico en la pieza, lo cual da idea del grado de corrosión del objeto, así como posibles fracturas internas.

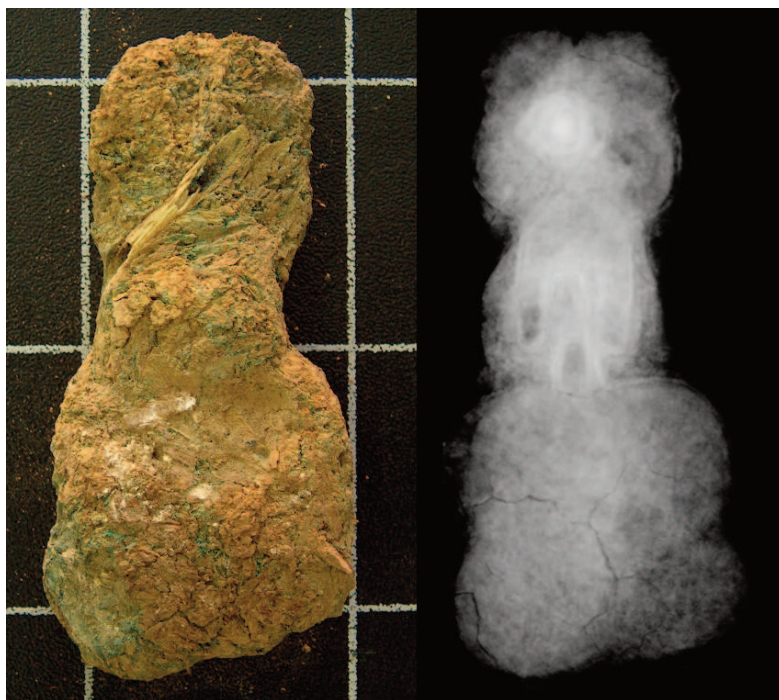


Figura 19. Radiografía de un objeto procedente de Calatrava la Vieja. Se aprecia decoración, fisuras internas y la zona inferior derecha más afectada por la corrosión (menos radioopaca). Radiografía realizada en el Unidad de Estudios Físicos del IPCE.

La mayoría de los objetos dorados recuperados de Calatrava la Vieja presentaban gran cantidad de cloruros procedentes del terreno del yacimiento. Los procesos de corrosión que se han mencionado en el apartado anterior se vieron intensificados por la presencia de cloruros y por el alto valor de humedad relativa que posee la tierra del yacimiento, ya que se encuentra en una zona pantanosa a la orilla del río Guadiana. Estas dos condiciones reunidas son idóneas para presentar la llamada “enfermedad del cobre” explicada en con anterioridad

Las figuras 20-22 muestran una selección de los distintos grados de corrosión en objetos de Calatrava la Vieja.

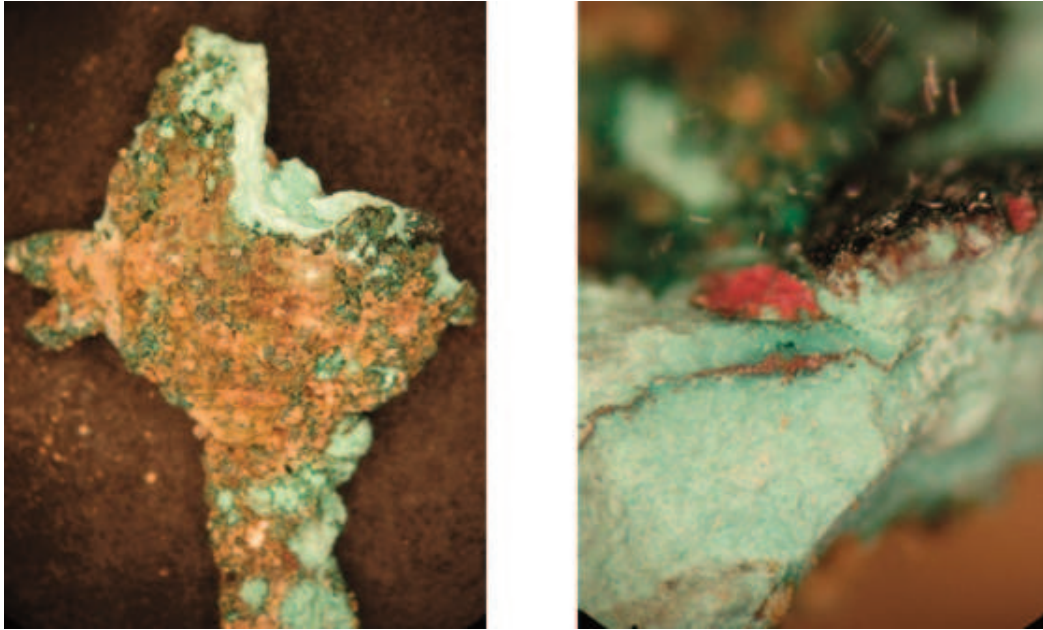


Figura 20. Aplique, se trata de un objeto completamente afectado por la enfermedad del cobre. El objeto conserva su forma pero está compuesto totalmente por hidroxiclорuros de cobre (aspecto blanquecino). La imagen de la derecha muestra la zona de fractura, se aprecia que conserva la lámina de oro que no se ha visto afectado por la corrosión y se mantiene atrapada por los cloruros.



Figura 21. Aplique, se trata de un objeto con un estado de mineralización avanzado en algunas zonas. Su corrosión es una mezcla de sulfuros y óxidos de cobre con tierras.



Figura 22. Objeto decorativo, antes y después de la limpieza. Muestra un motivo de un dragón alado. Este objeto se encuentra en un estado de conservación bueno. Aún así, parte del dorado se ha perdido y sigue teniendo una capa de cloruros de cobre de bajo del dorado.

El estudio metalográfico de varios objetos ha permitido componer el siguiente esquema que representa la corrosión típica de un objeto dorado de Calatrava la Vieja. Se han asignado las letras de la A a la E para diferenciar las distintas capas, siendo A la más interna y la E la más externa.

Capa A: Formada por el núcleo metálico de cobre. Aquí es necesario resaltar la idea de que ningún objeto dorado ha resultado ser una aleación de bronce o latón, sino cobre.

Capa B: Formada principalmente por cloruros de cobre e hidroxicloruros. Esta zona corresponde con la zona anódica, inmediatamente debajo de la capa

dorada.

Capa C: Formada por el recubrimiento dorado.

Capa D: Formada principalmente por óxidos de cobre. Es una mezcla de cuprita y tenorita.

Capa E: Formada principalmente por restos de tierras y productos de alteración como carbonatos, aluminosilicatos, cuarzo, óxidos de calcio, etc...

Se puede resumir la estratigrafía de corrosión encontrada en dos secuencias: **A/B/C/D/E** y **A/B/C/D+E**. La diferencia se encuentra en las capas superficiales, según se encuentre o no mezclada la capa de óxidos con los productos de alteración de las (110).

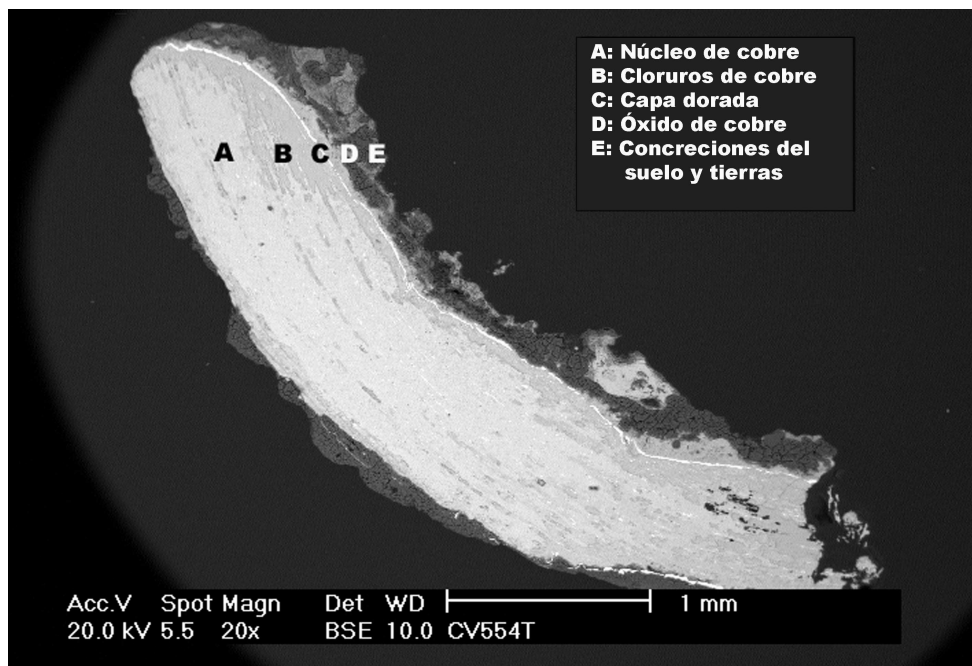


Figura 23. Sección representativa de un dorado de Calatrava la Vieja. Se aprecia la lámina de oro embebida en algunas zonas en hidroxiclорuros de cobre y por encima una capa de corrosión de óxidos de cobre e inclusiones de tierra.



Figura 25. Imagen de microscopía óptica mostrando la misma estratigrafía que la figura 24. Esta secuencia se ha obtenido en la mayoría de las muestras obtenidas de distintos objetos dorados procedentes de Calatrava la Vieja.

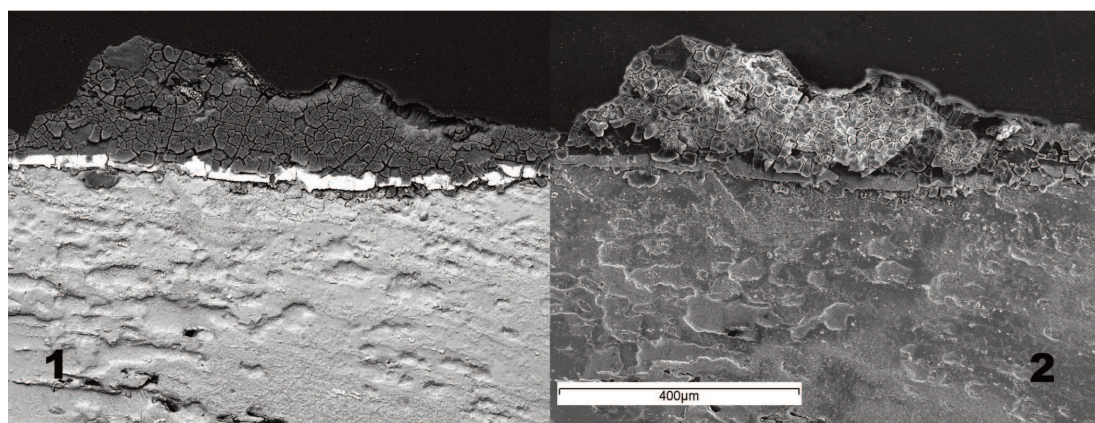


Figura 26. Micrografía mostrando el detalle de la capa dorada. Se aprecia que se apoya sobre una masiva cantidad de cloruros e inmediatamente encima de la capa dorada se desarrollan óxidos de cobre y tierras adheridas. 1 es una imagen tomada con electrones retrodispersados. 2 es una imagen tomada con electrones secundarios.

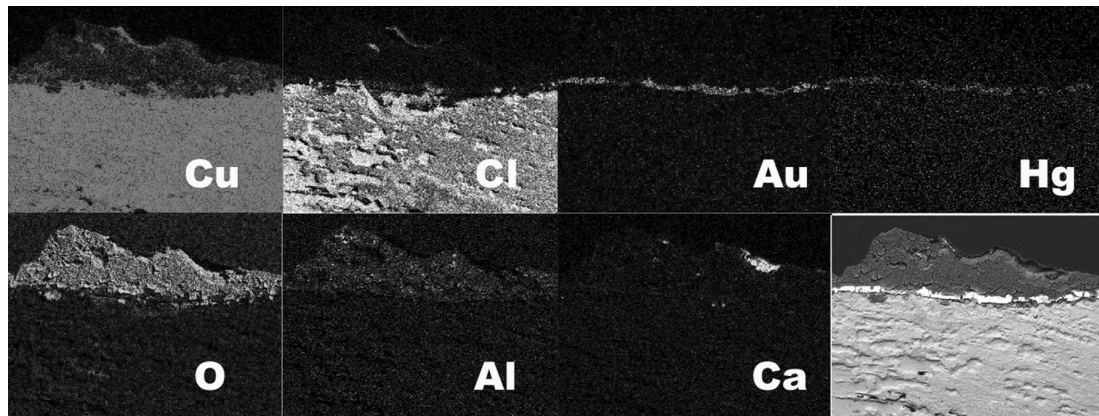


Figura 26. Mapa de elementos en las cernías de la capa dorada. El análisis se refiere a la misma zona mostrada en la figura 25. Se aprecia que el recubrimiento de oro se compone en realidad de los elementos oro y mercurio. Se sustenta en una zona compuesta por cobre y cloro, mientras que la corrosión superior se compone de oxígeno, cobre, aluminio y calcio.

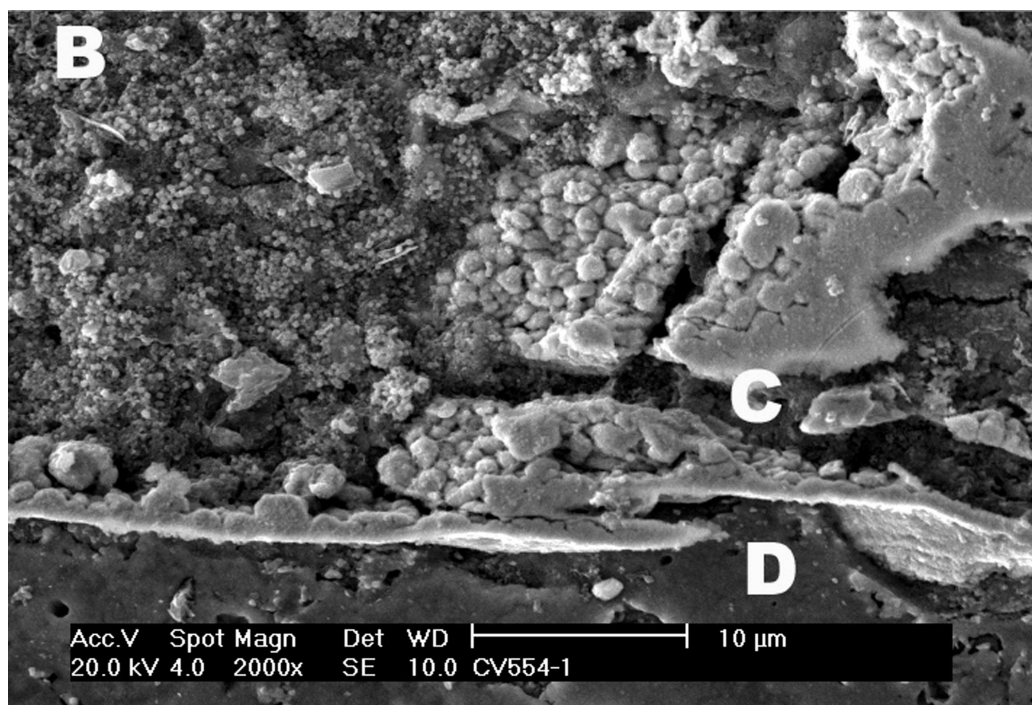


Figura 27. Micrografía a mayores aumentos de la capa dorada. Imagen de electrones secundarios. B se refiere a los óxidos e hidróxidos de cloro, C se refiere a la capa dorada, mientras que D son óxidos de cobre.

A la luz de los resultados obtenidos es interesante resaltar dos hechos:

- Los objetos están muy afectados por cloruros y éstos se encuentran masivamente debajo de la capa dorada. La formación de hidroxicloruros está asociada a las zonas anódicas o en disolución, por lo tanto como estos objetos poseen en toda su superficie una zona anódica, la entrada de cloruros al objeto es generalizada, diferenciándose de cómo afectan los cloruros a objetos de bronce o latón, donde se puede dar el caso de estar afectado por la corrosión de forma no homogénea en la que sólo un extremo o parte del objeto se vea profundamente afectado y se produzcan corrosiones del tipo picadura.
- Los óxidos de cobre, cuprita y tenorita, se encuentran localizados exclusivamente encima de la capa dorada y en algunos casos mezclados con las tierras.

Estos dos hechos son una combinación nada buena para su posible restauración y conservación ya que la capa dorada, la cual por criterio ha de ser preservada como testimonio de la superficie del objeto, se encuentra atrapada por óxidos de cobre duros y fuertemente adheridos a la capa dorada. Y además, la capa dorada se encuentra sustentada por una capa de hidroxicloruros de pobre resistencia mecánica y susceptible de variar su volumen por cambios de humedad relativa, produciéndose una deshidratación para revertir a su forma de óxido y liberando ácido clorhídrico que redisolverá

parte del núcleo metálico del objeto.

La forma de los cloruros de cobre es cúbica y se puede apreciar esta morfología en los objetos arqueológicos (Figura 27 y 30). El crecimiento de esos cristales de cloruro de cobre responde al clásico crecimiento dendrítico. Para su mejor visualización se ha realizado una cristalización de cloruro de sodio, que posee la misma estructura que el cloruro de cobre. La siguiente secuencia de imágenes y formación de cristales es análoga a la que se da en el interior de los objetos durante el desarrollo de cristales de cloruros.

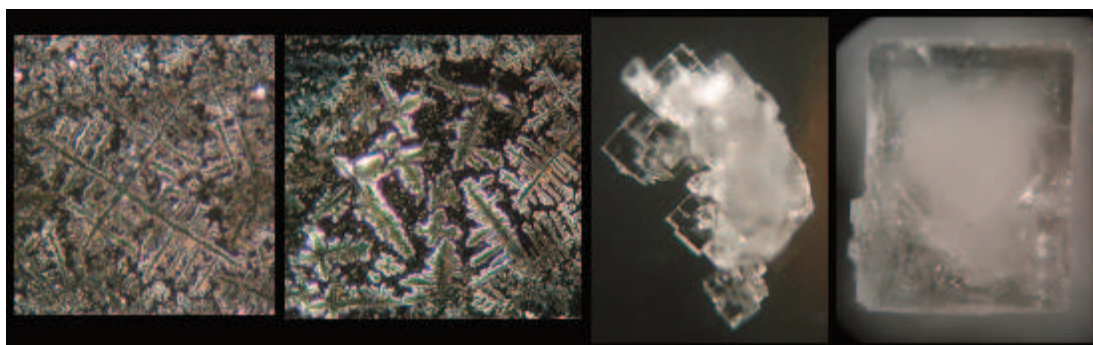


Figura 28. Experimento de crecimiento dendrítico de cloruro de sodio. Se aprecia la evolución de los primeros estadios con el desarrollo de brazos primarios, secundarios y terciarios. para después en un segundo estadio engrosar los brazos hasta formar pequeños cubos que se agregan al crecer dando lugar a un cubo casi perfecto. El mismo mecanismo de crecimiento ocurre en los cristales de cloruro de cobre.

Las siguientes imágenes se han conseguido realizando réplicas de dorado al mercurio, explicadas en profundidad en el próximo capítulo. Se aprecia la formación de dendritas de cloruro de cobre. La foto, muestra una evolución de cristales de cloruro de sodio que está emergiendo sobre el dorado de la réplica. No todo el cloruro está cristalizado y se aprecia como un “velo” que envuelve a los cristales y empaña la lámina dorada.

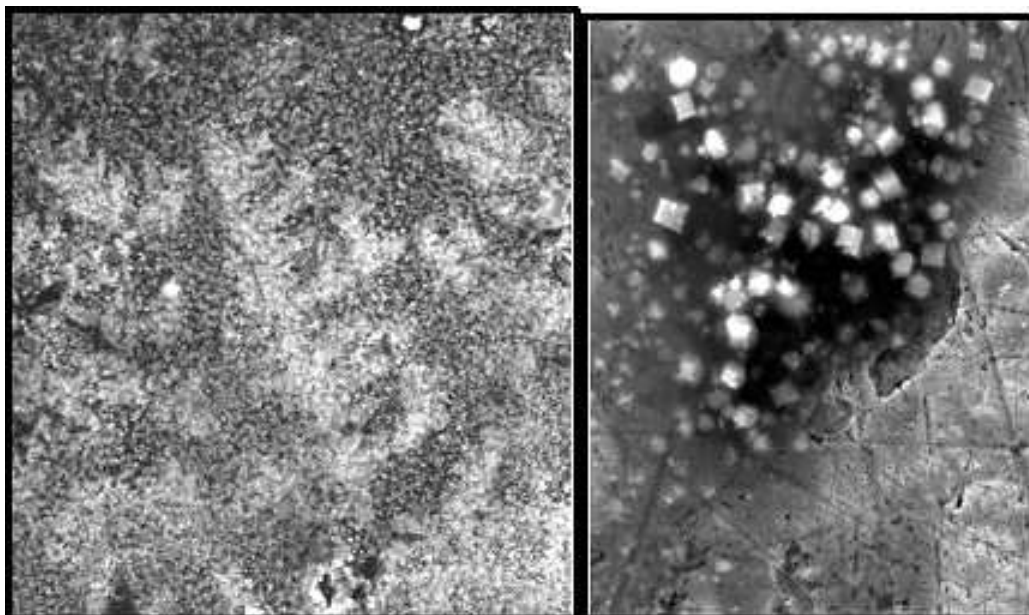


Figura 29. Simulación llevada a cabo en el laboratorio en ambiente de cloruros para replicar la técnica de dorado al mercurio. La imagen de la izquierda muestra los primeros estadios de crecimiento dendrítico de cloruros de cobre sobre la lámina dorada. La figura de la derecha muestra cristales cúbicos de cloruro de cobre emergiendo por las fisuras y defectos de la lámina dorada replicada, se aprecia que poseen aristas muy pronunciadas pues son cristales que se han formado en una réplica y no han sufrido procesos de redisolución. Microscopía electrónica de barrido.

La última imagen corresponde a la corrosión sobre un objeto arqueológico real. Se aprecian los cristales de cloruro de cobre que se encontrarían debajo de la lámina dorada.

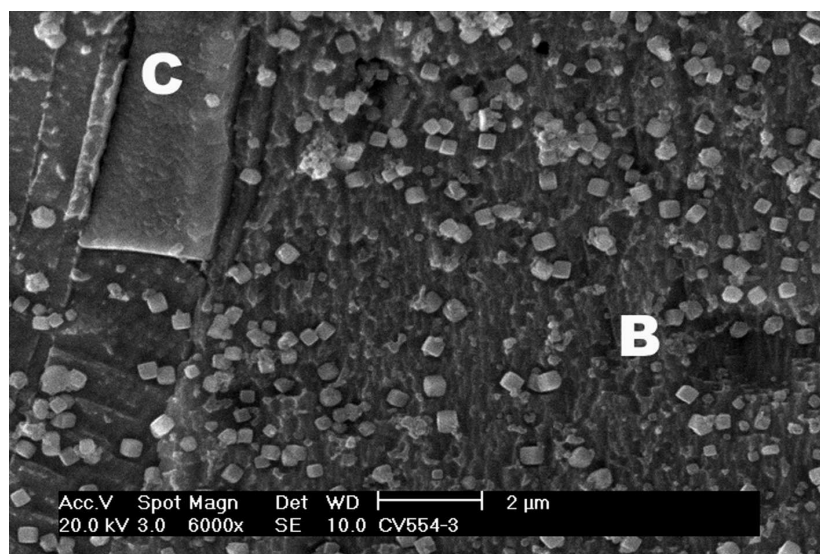


Figura 30. Cristales de cloruro de cobre (B) encontrados en un dorado arqueológico inmediatamente debajo de la capa dorada (C). Se aprecia que las aristas de los cubos son redondeadas debido a un proceso de redisolución.

CAPÍTULO 3: ARQUEOMETRÍA DE LOS DORADOS

Resumen.

El presente capítulo trata sobre la tecnología y análisis realizados en un conjunto de metales dorados arqueológicos. Se centra el estudio en el grupo de objetos dorados recuperados del yacimiento arqueológico de Calatrava la Vieja, Ciudad Real. Estos dorados presentan una coherencia en su manufactura pudiéndose estudiar su tecnología de fabricación y las implicaciones arqueológicas que de ellos se puede desprender.

3.1 Elección de las técnicas de análisis

Antes de abordar un estudio arqueométrico hay que valorar una serie de factores como son los objetos a estudiar y las técnicas analíticas que se emplearán para dar respuesta a la pregunta o incógnita planteada. Existe una gran variedad de técnicas instrumentales que aportan información, como análisis elementales, cuantitativos, morfología, etcétera. Varias técnicas pueden dar información similar diferenciándose por sus ventajas y desventajas inherentes. Las peculiaridades de cada técnica comprenden:

- límites de detección
- toma o no de muestra
- disponibilidad de la técnica
- costo
- análisis publicados de interés para comparar los resultados obtenidos
- velocidad de análisis en relación del número de muestras que se quieran estudiar
- movilidad del instrumento si hay que tomar la medida en campo
- sensibilidad del instrumento
- robustez del método

En este punto inicial de decisión y planificación se necesita una estrecha relación entre el arqueólogo-historiador, el restaurador y el analista. El arqueólogo planteará el problema que quiere resolver, el restaurador

intervendrá sobre el objeto durante su restauración y en estrecha relación con el analista elegirán juntos los momentos para hacer los análisis o la toma de muestra, si fuera necesario. El analista elegirá el método de análisis adecuado para satisfacer las preguntas planteadas por el arqueólogo o el restaurador y será el responsable de realizar el análisis, así como verificar la coherencia de los resultados. En una última etapa, una vez más, se necesitará de la estrecha colaboración de arqueólogo, restaurador y analista para hacer una puesta en común de sus conocimientos. Con los datos arqueohistóricos y socioculturales del yacimiento aportados por el arqueólogo, los datos materiales y de intervención aportados por el restaurador y los datos analíticos aportados por el analista se abordará y elaborará la respuesta que se busca.

Cuando no se produce este entendimiento se puede llegar a conclusiones no veraces, serían los casos de interpretación de datos analíticos sesgados o subjetivos, toma de muestra no representativa, análisis realizados que no aportan información, interpretaciones arqueohistóricas incorrectas por no conocer el periodo, etcétera.

El analista no sólo debe limitarse a la arqueometría, sino que debe también ponerse al servicio de la restauración (111). Esto quiere decir que debe llegar a la complicidad con el restaurador para realizar análisis que puedan aportar información sobre si la restauración se está llevando a cabo exitosamente, identificando la composición de los objetos antes y después del tratamiento

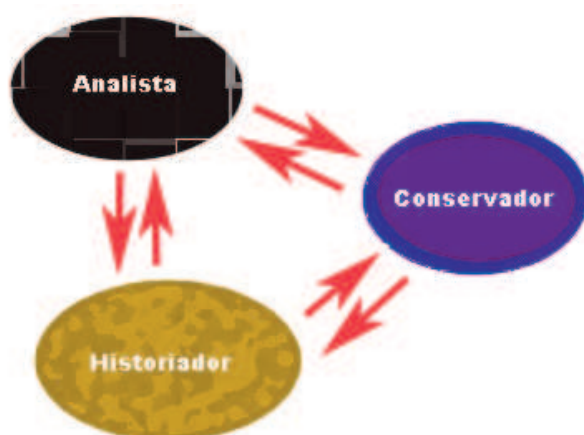


Figura 31. Interrelación entre los tres campos especialistas para poder avanzar en la investigación.

y desarrollando nuevas tecnologías al servicio de la restauración. Ambos campos son necesarios y de gran importancia para la cultural material de nuestro Patrimonio.

En el estudio de los dorados medievales se abordan estas dos necesidades, la arqueométrica y la restauradora. Por un lado se pretende conocer la tecnología de los dorados y saber si los dorados de Calatrava la Vieja son de producción local llegando, si es posible, a obtener información de la variación de producción durante el periodo de tiempo en que la ciudad fortaleza de Calatrava la Vieja fue un centro de poder en la meseta de la Península. Por otro lado centrándose en los objetos en sí mismos, se quiere conocer los problemas de corrosión y dar soluciones para su restauración y conservación.

Del gran abanico de técnicas instrumentales se ha decidido utilizar las siguientes:

Para el estudio del recubrimiento dorado se utilizó el SEM con el fin de inspeccionar su morfología, tanto en muestras de sección como en superficie.

Así mismo se utilizó el FEG con el fin de comprobar y verificar a mayores aumentos la morfología encontrada en el SEM.

Para el estudio de la composición del recubrimiento se utilizó el EDAX acoplado en el SEM. En este caso se creyó necesario la cuantificación de la composición de un gran número de objetos con el fin de tener una población estadística y poder inferir resultados de ella. Los objetos dorados estudiados son de tamaño pequeño por lo que, en su mayoría no ofrecían problemas para introducirlos en la cámara de vacío del SEM, pero algunos tenían una geometría que podría dañar el detector o simplemente eran tan grandes que no cabían en la cámara y se desestimó intentar analizarlos por EDAX. Para este conjunto de objetos se optó por utilizar técnicas de haces de iones (IBA) pues se podrían analizar sin necesidad de vacío. La desventaja de esta técnica es el costo y la disponibilidad del acelerador de partículas. Una vez decidido la medición de los objetos mayores con las técnicas IBA se creyó conveniente analizar también algunos objetos de pequeño tamaño.

Para el estudio de las réplicas en el laboratorio se utilizó SEM-EDAX con el fin de comprobar la composición y morfología del recubrimiento siendo comparables a los datos obtenidos en los objetos de origen arqueológico. Se realizó también DRX para conocer la cristalinidad de los compuestos obtenidos en las réplicas, así como la eficacia de la amalgama obtenida.

Con la combinación de estas técnicas se comprenderá la tecnología de los

dorados y se inferirán conclusiones arqueo-históricas. En capítulos posteriores utilizaremos el conocimiento adquirido para sacar el máximo partido de la técnica de FRX y la técnica LIBS, ajustando la instrumentación para aportar este know-how o conocimiento a futuros análisis sobre dorados.

Como se desprende de la elección de los métodos de análisis, sólo la inspección morfológica de secciones de los dorados requería una preparación de muestra. Cuando se trabaja con Patrimonio Cultural debe ser mandatorio la utilización de técnicas que no necesiten toma de muestra, es decir, no destructivas o no invasivas. En algunos casos es necesario plantearse que si una técnica, aún no teniendo un límite de detección excesivamente bueno pero que no requiera toma de muestra va a aportar suficiente información, será preferible a una con un límite de detección muy bueno pero que implique un daño sobre el Bien Cultural. Es tarea del analista decidir las posibilidades que tiene cada técnica y hasta donde puede llegar. Un ejemplo de este razonamiento implicaría utilizar el análisis EDAX en un vidrio que pueda caber en la cámara de vacío en vez utilizar la espectroscopia de absorción atómica (AAS) para conocer su composición. Pero si lo que queremos es saber si en ese vidrio, la caliza que contiene procede de un origen biogénico y por tanto es de una zona geológica que fue un fondo marino o si la caliza que contiene el vidrio es de origen geológico, entonces utilizaremos AAS, pues el elemento diferenciador es el estroncio que a niveles traza nos informa del origen biogénico de la caliza que compone el vidrio (112). Este ejemplo trata de ilustrar que la técnica analítica ha de escogerse según las necesidades de lo

que se busca y que es necesario el conocimiento previo de los materiales ha estudiar. Como científicos también debemos estar abiertos a encontrar resultados inesperados que abran nuevas incógnitas o den soluciones que no intuíamos. En definitiva, cuando uno se enfrenta a un material de Patrimonio Cultural debe seguir un plan y no caer en la tentación de analizar por analizar o bien analizar todos los materiales con un instrumento, porque esa sea la técnica más disponible para el investigador. Cada material tiene su idiosincrasia y es nuestro deber conocer y explorar las técnicas instrumentales más apropiadas para obtener la mayor información de la forma más económica y con el menor daño al Bien Cultural.

3.1.1 Microscopio electrónico de Barrido (SEM)

Instrumento de observación muy útil que permite estudiar la morfología de las muestras. Su ventaja consiste en que al no utilizar luz sino electrones consigue llegar a imágenes de mejor resolución y mayores aumentos que los instrumentos ópticos.

Su principio es un filamento que excitado por corriente eléctrica emite electrones que se focalizan con un conjunto de lentes electromagnéticas para incidir en la muestra. La superficie de la muestra debe ser conductora para que los electrones viajen o la recorran hasta llegar a un detector que pasando por un software trasducirá la señal formando una imagen de la superficie del objeto. Al trabajar con electrones todo el sistema debe estar en vacío para evitar interferencias. Algunos poseen un sistema de secondary electron backscattering (BSE) que se basa en utilizar detectores dispuestos en ángulos

rasantes, por lo tanto el número de electrones que son dispersados dependerá del peso atómico del material. A mayor peso atómico tendrá una nube electrónica más densa en su estructura y por tanto mayor posibilidad de dispersar los electrones que llegan del filamento. Esto dará una imagen en la que se asigna una gama de grises al peso atómico de los elementos que componen la imagen, siendo el blanco los elementos más pesados y el negro los más ligeros. Permite obtener conclusiones comparando fases dentro de una misma imagen y material.

Para el análisis de los objetos y las muestras se utilizaron dos microscopios, un JEOL 6400 en el centro de Microscopía Luís Brú en la UCM y el Philips en el servicio interdepartamental de apoyo a la investigación (SIDI) de la UAM.



figura 32. Fotografía del microscopio electrónico de barrido JEOL 6400. Centro de Microscopía Luís Brú, UCM.

3.1.2 Análisis de energías dispersivas de rayos X (EDAX)

Consiste en un análisis elemental cuantitativo. Su ventaja es que está integrado en un microscopio electrónico y permite analizar el objeto a grandes aumentos. Permite analizar puntualmente, una zona, una línea de análisis o un mapa de elementos de una zona.

Su principio consiste en que los electrones utilizados para el análisis morfológico son capaces de arrancar electrones de capas internas del material creando, vacantes electrónicas. La caída de un electrón de una capa superior para llenar la vacante emitirá radiación X característica del elemento.

Los EDAX utilizados son los acoplados en los microscopios electrónicos nombrados anteriormente.

3.1.3 Cañón de emisión de campo (FEG)

Este tipo de microscopio electrónico es capaz de emitir un haz de electrones más fino, por lo tanto el poder de resolución del instrumento aumenta enormemente permitiendo inspeccionar a mayores aumentos.

3.1.4 Difracción de rayos X (DRX)

Este instrumento permite conocer la cristalinidad o la fase del material estudiado. Normalmente se utilizan las muestras en forma de polvo policristalino, pero en este trabajo se ha utilizado directamente sobre la superficie del metal policristalino. Esto implica menor resolución de señal y un incremento de ruido, pero se hacía necesario por el principio de mínima intervención.

Su principio consiste en que ondas de una longitud del mismo orden de magnitud que la apertura por donde viajan se difractan. Los rayos X se difractan con el espaciado atómico, por lo tanto cada edificio o compuesto

cristalino dispersará los rayos X de forma única según la ley de Bragg.

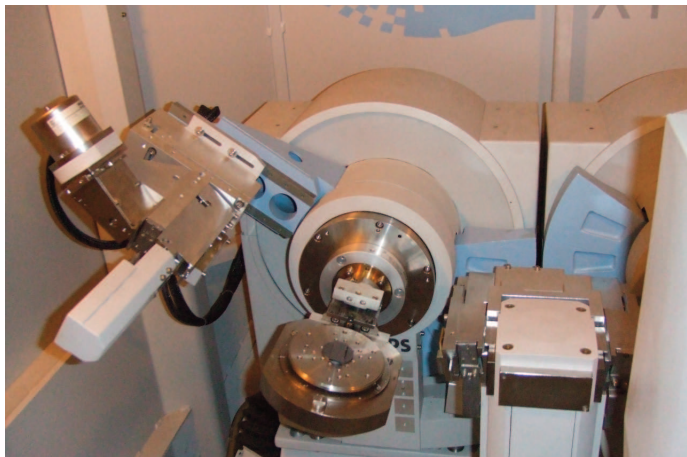


Figura 33. Fotografía del instrumento de difracción de rayos X Philips X'Pert del centro de análisis de rayos X (CAI) de la UCM.

3.1.5. Técnicas de haces de iones (IBA)

Este instrumento permite conocer la composición elemental de una muestra con un gran límite de detección. Existen dos detectores, uno para elementos pesados (PIXE) y otro para elementos ligeros (PIGE) capaz de cuantificar con certeza O, C, B e incluso H. Los análisis poseen mayor poder de penetración y con ayuda del software GUPIX se puede estudiar un objeto por multicapas, con la única desventaja de que un elemento buscado en una capa no puede repetirse su búsqueda en las demás capas. Una buena estrategia para estudiar

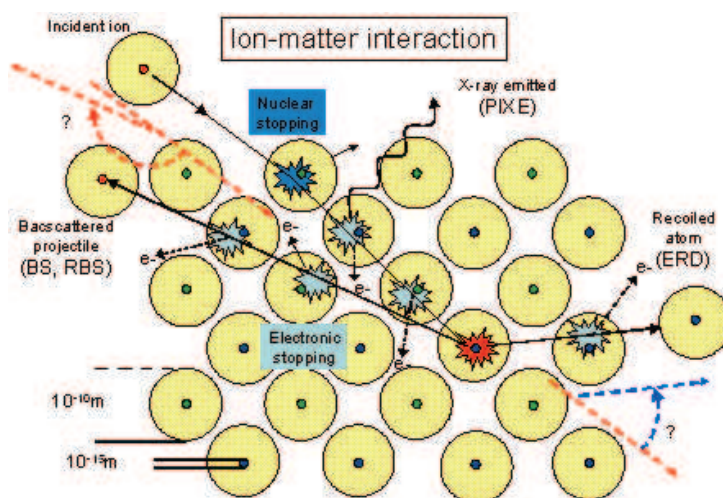


Figura 34. Acelerador de partículas de Madrid, Centro de Microanálisis de Materiales (CMAM), enmarcado en el Parque tecnológico de la UAM. La imagen de la izquierda muestra las 9 líneas de experimentación. La imagen de la derecha muestra el tandetrom.

un conjunto de objetos es sacrificar uno para realizar un corte y conocer su estratigrafía, desarrollar un protocolo GUPIX por capas con los elementos buscados y luego analizar de forma no destructiva el resto del lote obteniendo información multicapa. Además estas técnicas permiten conocer el espesor de los recubrimientos con un analizador RBS.

Su principio consiste en acelerar núcleos de hidrógeno con un acelerador de partículas, focalizarlos con lentes electromagnéticas y hacerlos chocar con la muestra. Este choque produce varios fenómenos: arranca electrones generando rayos X (PIXE), retrodispersa protones (RBS) y excita los núcleos generando rayos X (PIGE).

La instalación donde se realizaron las medidas para este trabajo fue el Centro de Microanálisis de Materiales (CMAM) situado en el campus de la UAM. Se utilizó un acelerador Tandron de dos segmentos y una línea de haz externo diseñada para análisis de bienes culturales, que posee una salida o nariz de



Esquema de la interacción de las partículas aceleradas (núcleos de helio o hidrógeno) con la materia y los diferentes procesos físicos. Imagen cortesía del prof. Aurelio Climent Font.

gas helio que desplaza el aire junto a la medida, con lo cual no es necesario hacer vacío.

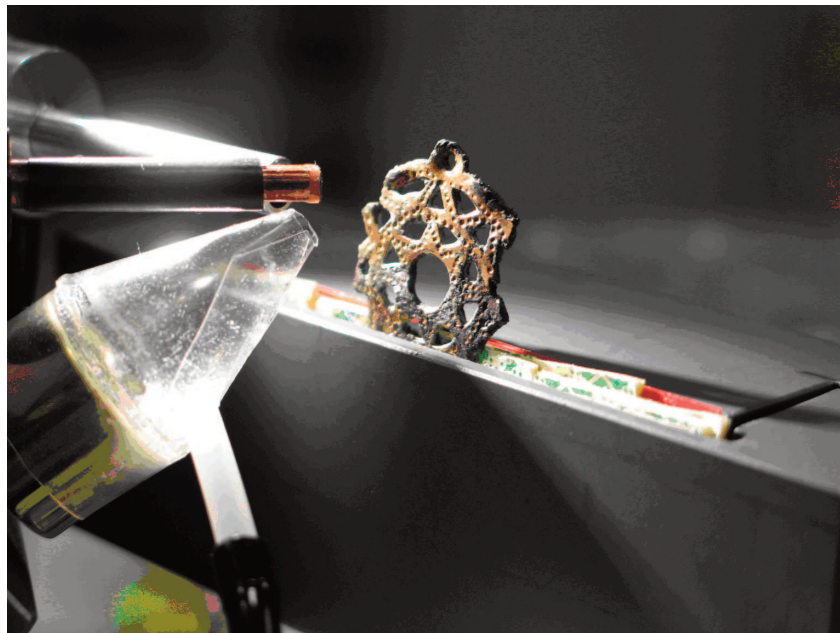


Figura 36. Fotografía de la toma de una medida PIXE - PIGE. Se aprecia en la imagen la salida del haz de protones, detrás el detector y debajo la nariz que expulsa helio para desplazar el aire y evitar la señal que aporta el argón atmosférico.

3.2 Preparación de las muestras

Durante el proceso de restauración es posible que se desprendan pequeñas esquirlas o trozos que no son reintegrables. La zona de fractura no posee núcleo metálico, pero es posible que en el trozo desprendido sí quede metal suficiente. En el proceso de desbaste de una muestra recogida con estas características, es donde se determinará si queda o no metal.

Si se ha decidido extraer la muestra a observar del objeto hay que tener especial atención con la toma de muestra. Deberá utilizarse una microcortadora con disco de diamante refrigerado con agua o un aceite mineral para que el corte no deforme la microestructura, ya que la utilización

de unas tenazas u otro instrumento deformará plásticamente el metal y puede llevar a conclusiones erróneas en su interpretación.

En el caso que nos ocupa, el estudio de un dorado, es de especial interés tener un cuidado máximo en la preparación de las muestras, ya que el objeto de estudio es un recubrimiento compuesto principalmente de oro. El oro es tremendamente dúctil y maleable por lo que el paso del desbaste y pulido deberá hacerse sin someter a la muestra a una excesiva presión sobre el papel o tapete, o bien en caso de utilizar una pulidora automática no utilizar velocidades de giro rápidas. Estas medidas van encaminadas a no producir deformaciones plásticas o fluencia sobre la lámina de dorada. Una mala preparación desdibujará la lámina dorada deformándola, haciéndola más ancha de lo que realmente es y cubriendo en parte la interfase entre el sustrato y lámina.



Figura 37. Imagen de la preparación de muestras metalográficas. La imagen de la izquierda muestra el proceso de desbaste manual. La figura de la derecha muestra el proceso de pulido con partículas de alúmina.

Teniendo en cuenta las ideas anteriores la preparación de las secciones se ha realizado de forma convencional. Se embutió el fragmento en resina epoxi y se sometió a un proceso de desbaste con papeles de la marca Bhueler

preparados para agua con una gradación de tamaño de partícula cada vez menor (400-1000 WSC Büheler). Entre papel y papel se gira la muestra 45 ° para tener la seguridad de retirar completamente la superficie anterior. Por último se utilizó alúmina alfa (0,3 µm) y gamma (0,05 µm) añadiendo una gotas de NH₄OH para pulir a punto de espejo.

Respecto al ataque realizado sobre las muestras, se efectuó un ataque con FeCl₃ en H₂O durante 15 segundos con el fin de revelar la microestructura del sustrato de cobre. Una vez estudiado el sustrato se llevaron a cabo tres ataques de distinta intensidad con la intención de revelar la microestructura de la lámina dorada. El pequeño espesor de la lámina y las características de poca reactividad del oro para sufrir ataques químicos dificultaban la elección del reactivo. Para la observación de la lámina de oro se prepararon 3 reactivos de ataque:

a) **Reactivo I:** Agua regia en glicerina: 3 partes de HCl por cada una de HNO₃ en glicerina al 50% durante 10 segundos. El ataque resultó demasiado energético, disolviendo la superficie de la lámina del dorado. La correcta observación de la microestructura no tuvo éxito con este reactivo.

b) **Reactivo II:** Agua regia en glicerina: 3 partes de HCl por cada una de HNO₃ en glicerina al 10% durante 10 segundos. El ataque reveló parte de la microestructura, pero fue demasiado severo.

c) **Reactivo III:** FeCl₃ + H₂O + H₂O₂ durante 10s. El reactivo complejante es el tricloruro de hierro, mientras que el H₂O₂ aporta el poder

oxidante. El ataque fue efectivo. Se ha de tener precaución en la preparación del reactivo ya que la adición del H_2O_2 debe hacerse lentamente, pues la reacción es muy exotérmica y puede producir proyecciones de líquido.

En los tres casos se produjo un fuerte ataque en los productos de corrosión internos del cobre llegando a disolverse gran parte de ellos. Los productos de corrosión mezclados con las tierras sufrieron un fuerte grabado pero no se perdieron, se disolvieron los cloruros y también los óxidos de cobre.

3.3 Composición de los dorados de Calatrava la Vieja, Ciudad Real

3.3.1 El recubrimiento dorado

Como hemos visto en el capítulo I, a través de la historia ha habido diversas técnicas para recubrir un objeto y dar el aspecto de ser oro macizo. En la mayoría de ellas se recubre con una lámina de oro dando lugar a recubrimientos de mayor o menor capacidad de resistencia al desgaste, la cual está limitada por las propiedades de la interfase conseguida entre el oro y el sustrato. En las técnicas de dorado que involucran la aleación oro/mercurio se consigue una resistencia al desgaste del recubrimiento verdaderamente alta pero hay que puntualizar que el recubrimiento o la interfase ya no es estrictamente oro sino que es una aleación con mercurio. Este capítulo se centra en este tipo de dorados.

Los dorados estudiados procedentes de la ciudad fortaleza medieval de Calatrava la Vieja fueron dorados al mercurio. La micrografía 1 tomada con el detector de electrones retrodispersados, muestra un análisis en línea representativo de este tipo de dorados. Se aprecia que los elementos principales que componen el recubrimiento son oro y mercurio distribuidos homogéneamente en el recubrimiento pero en distintas proporciones. El número de cuentas que detecta el analizador para el oro es cuatro veces superior al del mercurio.

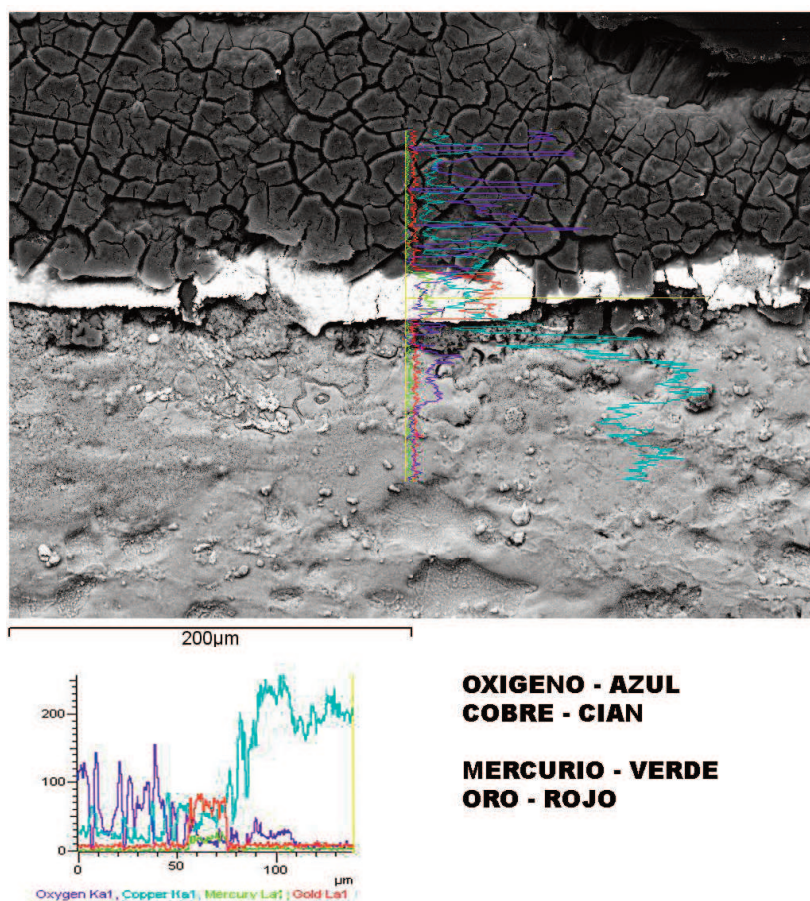


Figura 38. En la parte superior se muestra un análisis en línea superpuesto a la imagen de la que procede. En la parte inferior se muestra el mismo análisis para su mejor comprensión. La capa compuesta por oro y mercurio (en menor proporción) está bien definida por un aumento de la señal y un decaimiento de la misma en un espacio aproximado de 10 micrómetros. En el exterior se muestra la presencia mayoritaria de oxígeno frente al cobre, mientras que en el interior del objeto tenemos una gran cantidad de cobre frente a la señal de oxígeno.

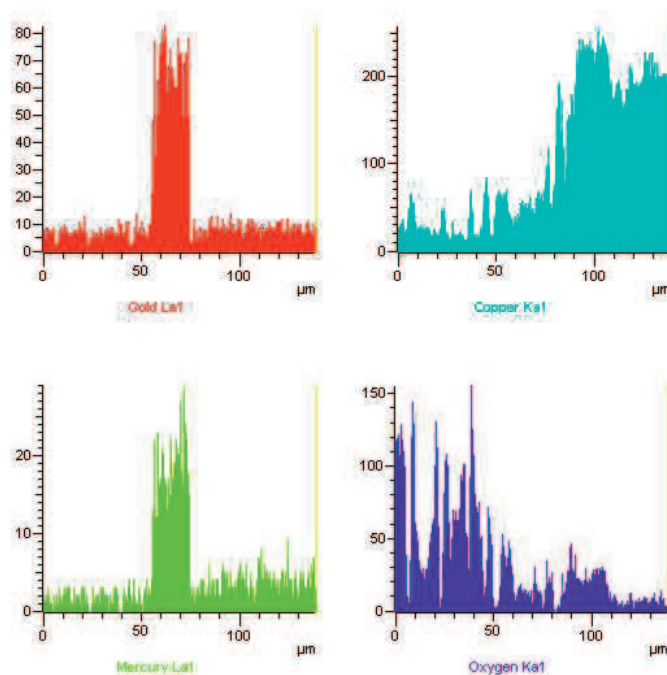


Figura 39. Espectros en línea desglosados por elementos realizados al mismo tiempo que los presentados en la figura 38. Nótese que el número de cuentas de la señal del oro es cuatro veces superior a las obtenidas en la señal del mercurio.

En este recubrimiento dorado no se ha detectado la presencia de plata, elemento que aparece en una proporción variable desde 0 hasta 6 % en los dorados estudiados. Esta variabilidad excluye a la plata como componente esencial en la formación del dorado. La aparición de plata es muy comprensible pues es un aleante natural del oro y posee una reactividad muy similar a éste cuando reacciona con el mercurio.

La plata es totalmente miscible en el oro ya que ambos son metales cúbicos centrados en las caras y forman tanto soluciones sólidas ordenadas de composición fija como soluciones sólidas desordenadas. En la técnica de dorado al mercurio no influye la cantidad de plata que retenga la amalgama, por lo tanto, su presencia se deberá a criterios no tecnológicos más

relacionados con el abaratamiento del coste de fabricación, con la procedencia de la materia prima utilizada o con los gustos estéticos del artesano que realiza el dorado.

Otro elemento que se puede encontrar en el recubrimiento dorado de los objetos estudiados es el cobre. La detección de éste elemento no es trivial ya que se encuentra formando parte del sustrato y debido a su origen arqueológico también se encuentra en forma de óxido sobre el dorado. En los análisis llevados a cabo con analizador EDAX sobre la superficie del objeto siempre aparece una cantidad de cobre, ya sea porque la penetración del haz de electrones que atraviesa la fina capa de dorado es capaz de excitar parte del sustrato o porque se encuentren pequeñas cantidades de óxido de cobre todavía adheridas al dorado. En algunas ocasiones el recubrimiento dorado presenta microfisuras o faltas debido al desarrollo de óxidos de cobre en las zonas analizadas. Cuando se abordó el análisis desde la perspectiva de las técnicas de haces de iones con el software GUPIX, el análisis realizado seguía un procedimiento de multicapa y el elemento cobre se asignó a la capa sustrato. En las muestras de sección preparadas metalográficamente el análisis del recubrimiento confirma una presencia de hasta un 4 % de cobre, pero al ser un recubrimiento no homogéneo en espesor y distorsionado por la corrosión, tenemos la duda razonable de si la penetración de los rayos X está midiendo alguna zona de corrosión oculta detrás del dorado.

Afortunadamente el cobre es también un metal cúbico centrado en la caras

y miscible con el oro en todas las proporciones, por lo que no influye en la formación del recubrimiento si el oro destinado a dorar con amalgama ya posee una pequeña cantidad de cobre disuelto. En muchas ocasiones se adiciona intencionadamente para mejorar las propiedades mecánicas de objetos de oro, pero esto mismo lo hace inadecuado cuando el recubrimiento se realiza por la técnica de pan de dorado, ya que al endurecer el metal reduce las propiedades de plasticidad y maleabilidad necesarias para obtener un fino pan de oro. El mismo razonamiento seguido con la presencia de plata se puede realizar aquí: el cobre no es determinante en la tecnología de dorado con amalgama de mercurio. Si existe o no una cierta aleación con cobre es una variable despreciable a la hora de estudiar los dorados y su presencia se deberá a motivos no tecnológicos.

Atendiendo a la morfología encontrada en el recubrimiento dorado vemos superficies lisas con fracturas y en algunos puntos faltas que dejan ver la corrosión subyacente. La superficie lisa del oro con más aumentos va revelando con arañazos pero también una especie de “poros”. En otras zonas esos “poros” son más pronunciados y se revelan como huecos o cavidades con formas angulares. Estas discontinuidades que a veces presentan las superficies lisas de oro son características de la técnica de dorado al mercurio.

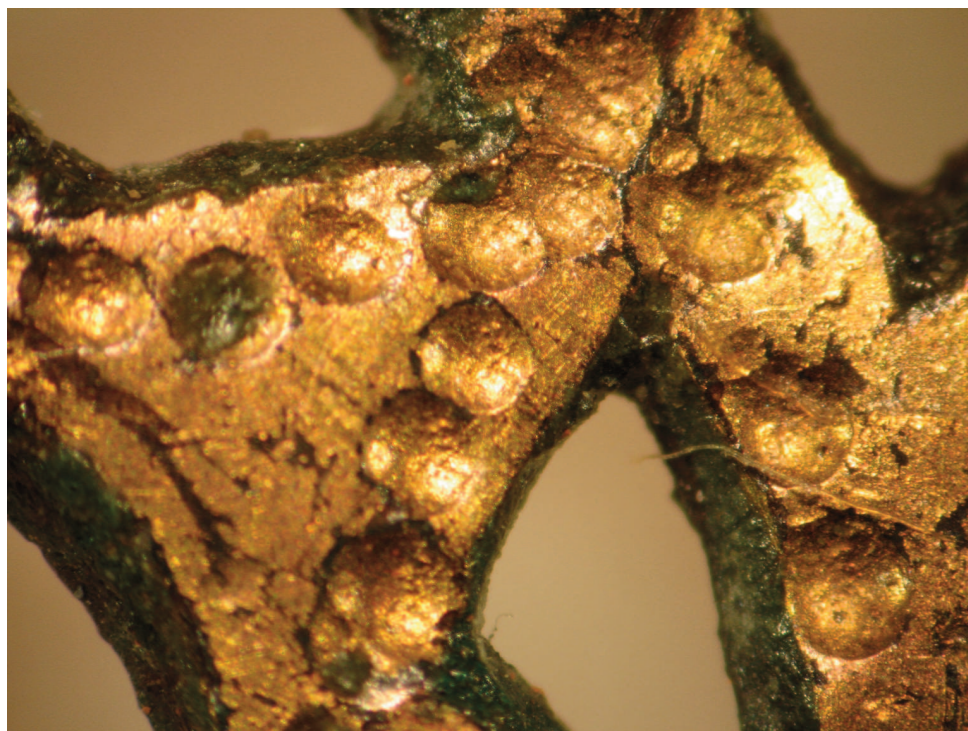


Figura 40. Imagen de microscopía óptica de la superficie del dorado.

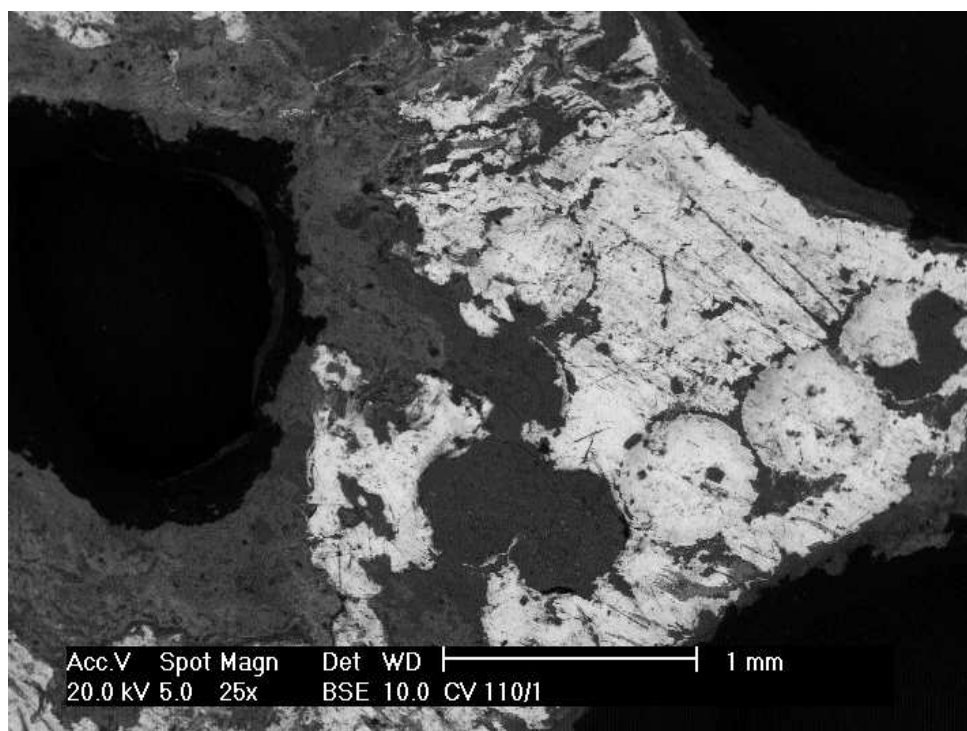


Figura 41. Imagen de microscopía electrónica modo retrodispersados. Bajos aumentos del mismo objeto que la figura 40.

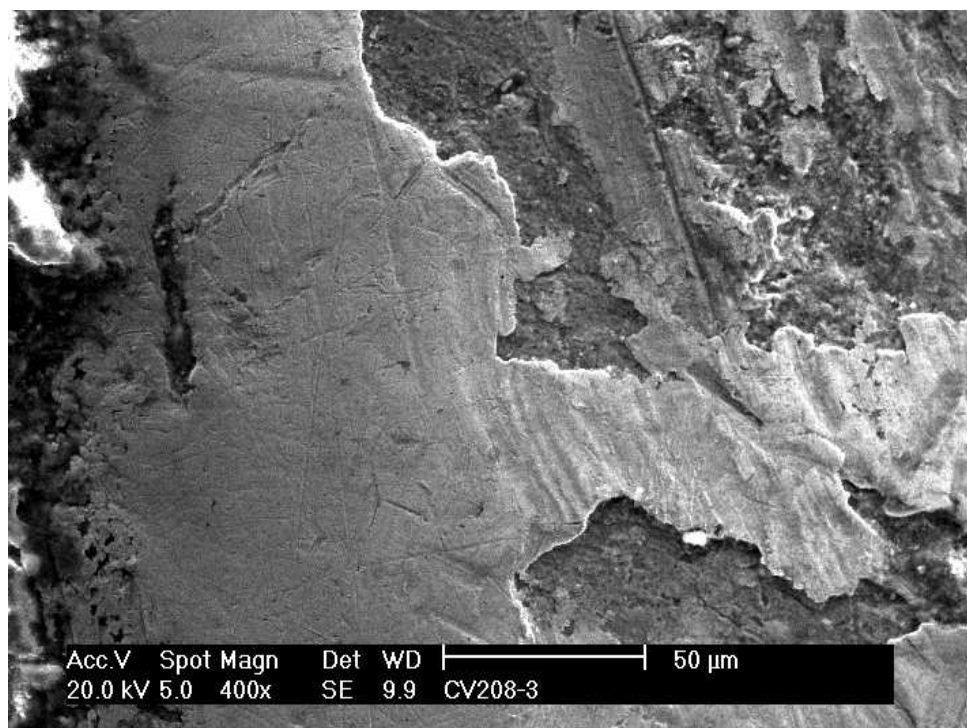


Figura 42. Imagen a más aumentos de la superficie del dorado. Imagen SEM con electrones secundarios.

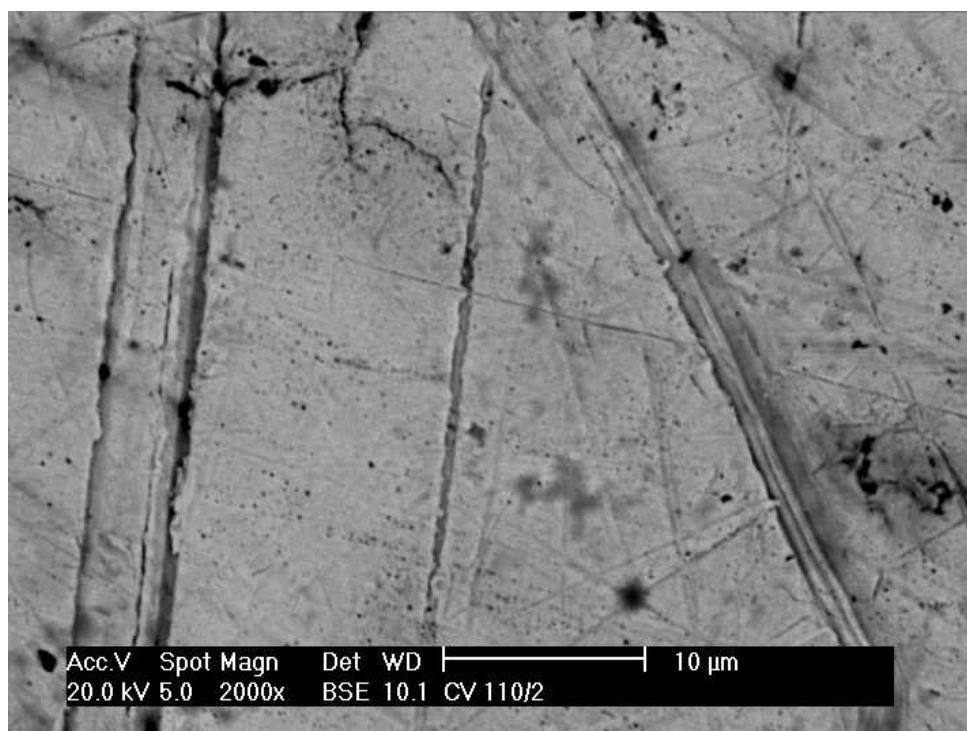


Figura 43. Imagen SEM con electrones secundarios. A estos aumentos se aprecian las marcas dejadas por el bisturí durante la restauración y de forma menos pronunciada huellas de uso. También se aprecia una “porosidad” distribuida homogéneamente por la superficie.

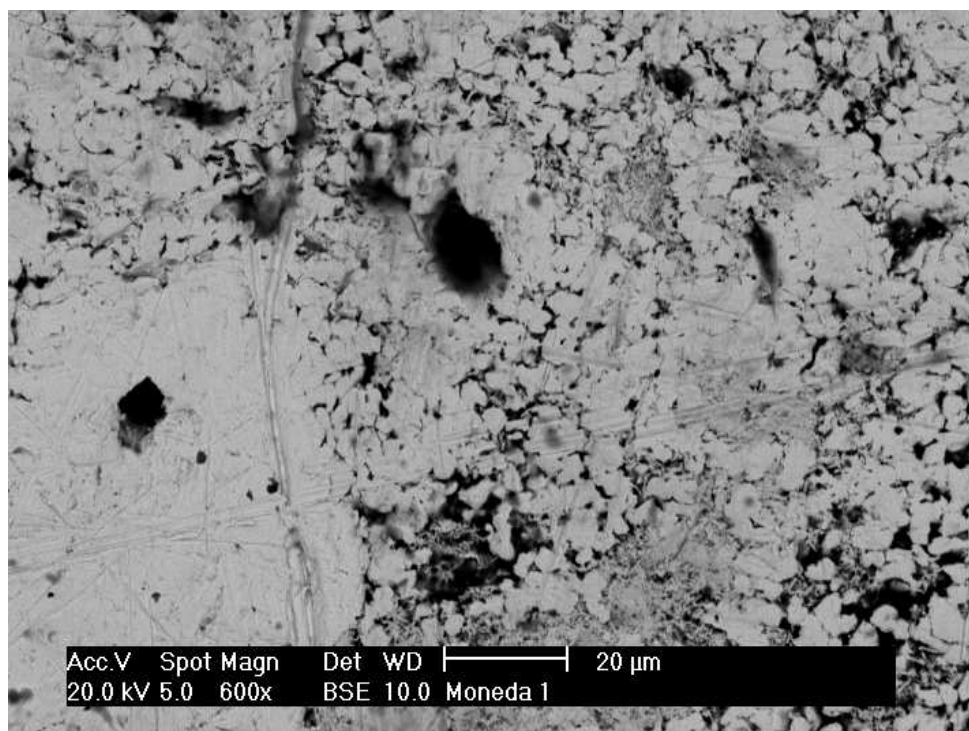


Figura 44. A estos aumentos la “porosidad” vista en la figura 43 se resuelve como pequeñas cavidades con formas angulares. Esta morfología es exclusiva de los dorados al fuego por amalgama de mercurio.

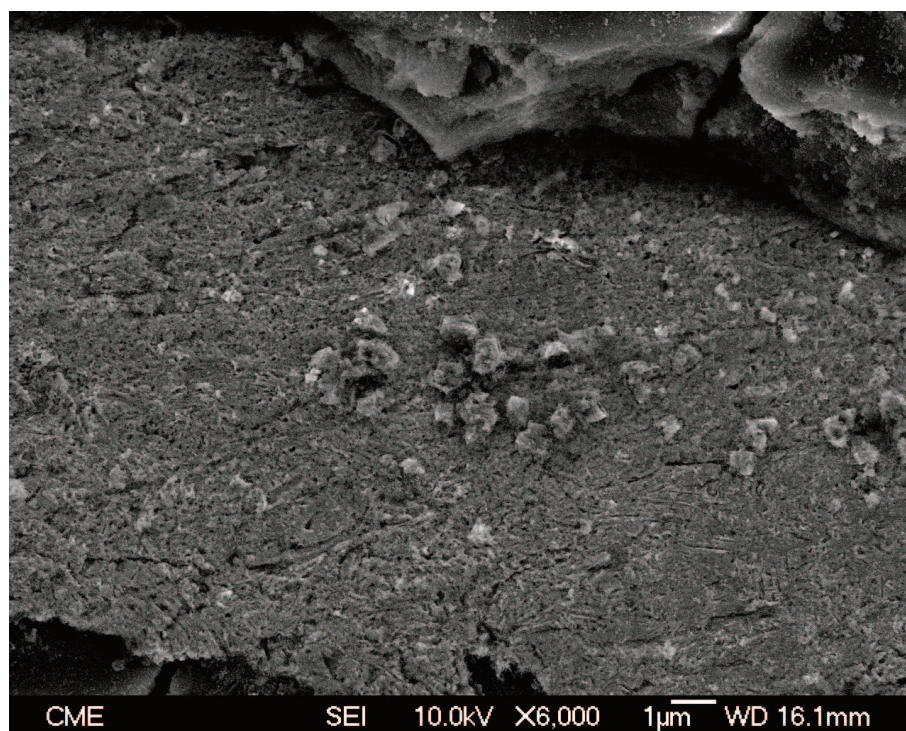


Figura 45. Imagen con microscopía electrónica de alta resolución, FEG (Field emission gun). La muestra fue atacada con el reactivo III. Se aprecian granos o partículas sobreatacados de oro y pequeñas faltas de continuidad en el material del orden de nanómetros.

A continuación se muestran más imágenes de objetos distintos donde se aprecian estas cavidades angulares. En estas figuras se reconoce de forma más clara su origen. La capa dorada y lisa superficial ha sufrido un desgarró y se percibe que debajo existe una zona de partículas de oro granular.

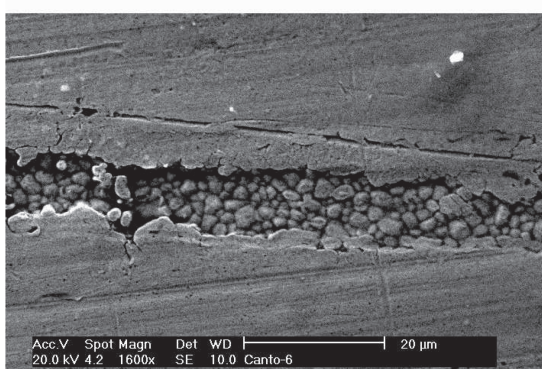
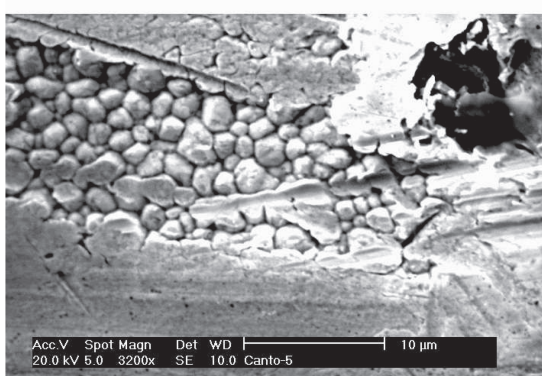
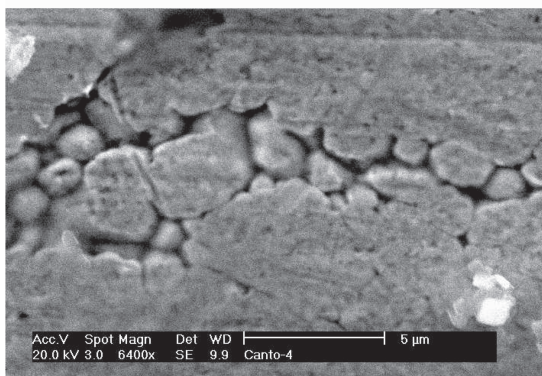
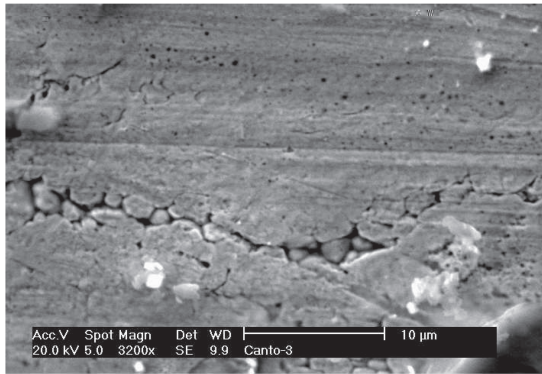


Figura 46. Cuatro imágenes SEM mostrando las faltas de continuidad del dorado. Las cavidades angulares se muestran realmente como partículas de oro en su interior. En las imágenes inferiores la capa dorada se ha desgarrado mostrando que inmediatamente debajo de la superficie lisa existe gran cantidad de partículas esferoidales de oro, incluso algunas llegan a coalescer o sinterizarse entre sí.

Para comprender mejor la morfología del recubrimiento de oro formado a partir de amalgama se recurre a secciones. La siguiente imagen muestra a la izquierda una imagen en electrones secundarios y a la derecha la misma imagen en electrones retrodispersados. En la sección se aprecian también huecos de forma angular, quedando más claros en la imagen tomada con electrones secundarios retrodispersados, pero no tenemos constancia de las partículas. En la preparación, la muestra se somete a un proceso de desbaste y pulido, por lo tanto la fricción de la propia preparación puede deformar las partículas de oro haciendo que coalezcan y se fundan dando lugar a las cavidades angulosas que presenta la figura en la parte de arriba (zona interior o pegada al núcleo), mientras que la parte de abajo (zona exterior o superficie) presenta unas cavidades muy pequeñas y redondeadas parecidas a las encontradas en la superficie del dorado.

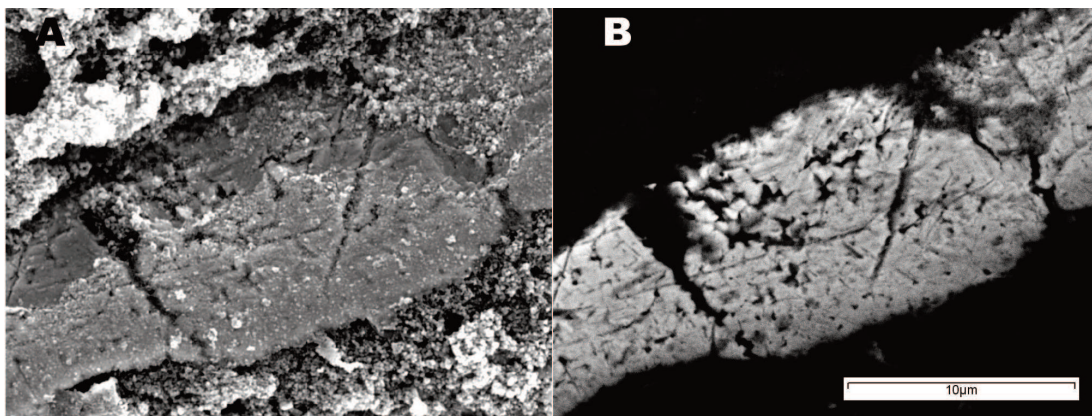


Figura 47. Imagen SEM de electrones secundarios (A) y retrodispersados (B) de la misma zona de una sección de la lámina dorada. Se aprecian faltas de continuidad de lámina y fisuras o roturas por las que se introducen los aniones que fomentan los procesos de corrosión.

Para comprender mejor la morfología se preparó la siguiente muestra. Se realizó un ataque con agua regia (Reactivo I) a la muestra preparada en sección. Este ataque disolvió los cloruros de cobre que sustentaban el recubrimiento dorado.

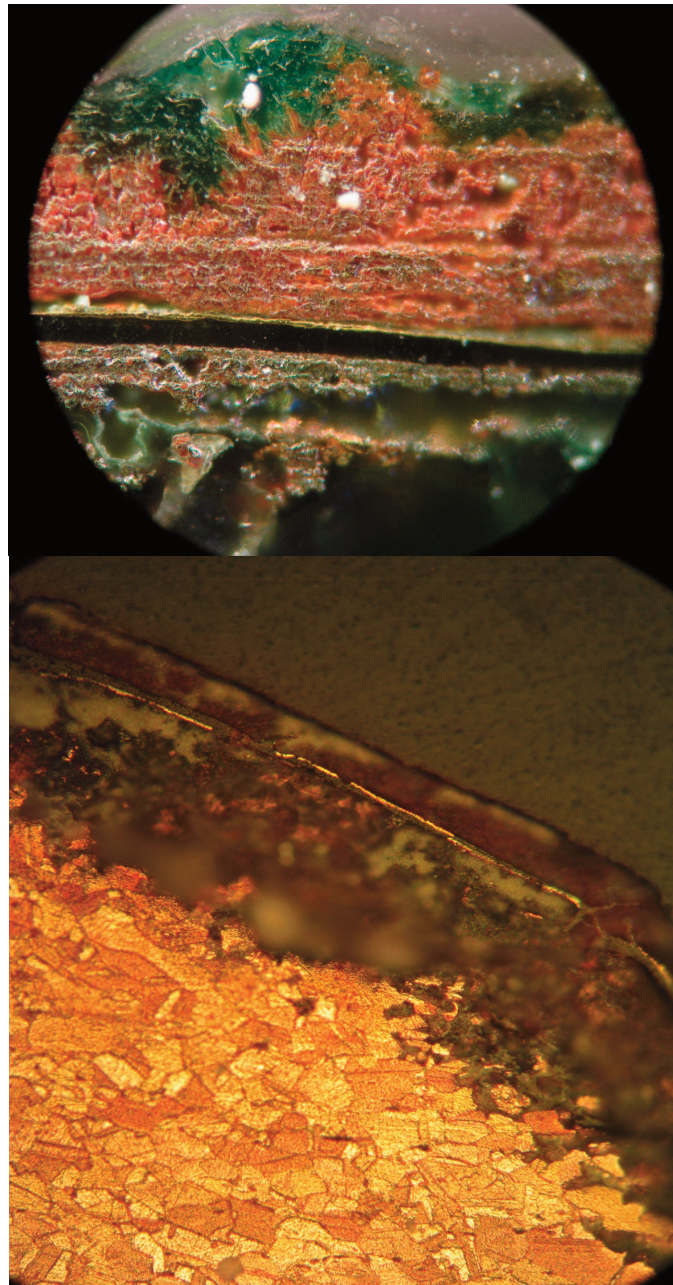


Figura 48. Imagen de microscopía óptica después de un ataque con el reactivo I. El agente ha disuelto los cloruros selectivamente mostrando la zona anódica inmediatamente debajo de la capa dorada. Más abajo de esta zona se muestra un gran hueco que nos da idea de la zona masiva de cloruros desarrollados a partir de la zona anódica. Es por tanto esta zona la susceptible de desprenderse durante la limpieza mecánica perdiendo el dorado.

Una vez realizado esto se introdujo en el microscopio electrónico y se inclinó la muestra a fin de poder observar la parte interior del recubrimiento dorado que no había sufrido el desbaste o pulido. Haciendo esto, se comprobó que el recubrimiento dorado está compuesto por un conjunto de partículas esféricas de oro unidas unas a otras. Estas partículas son muy maleables y en la superficie del objeto han sido deformadas y soldadas entre sí para formar una superficie continua. Esto ocurre en el proceso de bruñido del objeto dorado, pero en algunos lugares no ha llegado a formarse una superficie totalmente continua dejando como vestigio de su origen unas microoquedades redondeadas. Cuando se preparan muestras de sección, en el proceso de desbaste se aprecian mejor los lugares donde han soldado estas esferas dando lugar a faltas con forma angulares. Esta morfología es la propia de los dorados por amalgama. La presencia de los llamados “poros” no corresponde a la

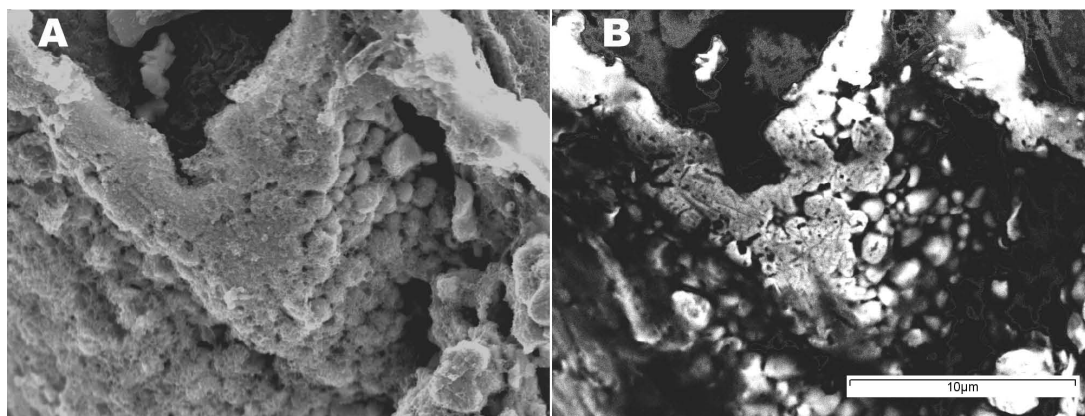


Figura 49. Imagen SEM de la muestra atacada por el reactivo I. La imagen (A) fue tomada con electrones secundarios, mientras que la imagen (B) fue tomada con electrones retrodispersados. La imagen fue tomada inclinando el detector para obtener una imagen de la morfología de la lámina en profundidad. La imagen muestra que toda la lámina está formada por un conglomerado de partículas de oro y sólo la superficie externa se encuentra como una lámina continua. En la superficie el oro se ha sinterizado formando una superficie lisa con alguna falta de continuidad donde las partículas no han llegado a coalescer totalmente.

formación de burbujas durante la evaporación del mercurio, sino a la soldadura de las partículas de oro para formar una superficie lisa. Este tema se tratará en detalle cuando se comente los experimentos de réplicas realizados.

3.3.2 El metal base

Los dorados con mercurio estudiados presentan un metal base de cobre prácticamente puro. En los dorados de Calatrava encontramos dos tipos de inclusiones en la matriz de cobre. Las primeras son inclusiones de óxido de cobre, cuya explicación es lógica pues este óxido se origina en el interior del metal durante la metalurgia extractiva del cobre y sólo se elimina en una fase de electroafino que no existía en la Edad Media. También encontramos una pequeña cantidad de Sb-Pb localizado en segregaciones interiores que se disponen en la dirección de la forma del objeto. A mayores aumentos estas inclusiones tienen una estructura que parece el resultado del crecimiento Widmanstätten formado por agujas paralelas entre sí y con varias orientaciones. Este tipo de impureza no es común en los objetos de cobre de la Península Ibérica. El único objeto que se ha podido encontrar que posee en su análisis de FRX una cantidad significativa de Sb y Pb es un feluse (moneda árabe) del siglo VIII, que apareció en las excavaciones del Cristo de la Cruz, en la ciudad de Toledo (113). Este hecho parece indicar que el material base está conectado con el mundo islámico y que quizás en los primeros siglos de la ocupación, importaran el cobre de alguna mina de fuera de la Península, que tuviera impurezas naturales de Sb.

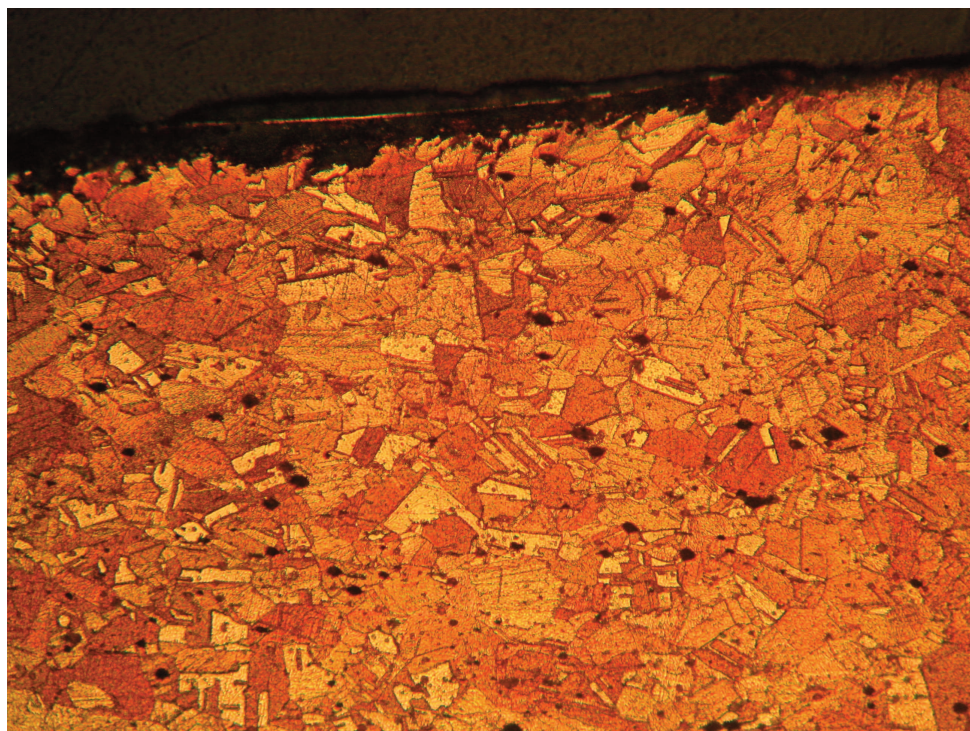


Figura 50. Microscopía óptica (x200) del núcleo representativo del conjunto de objeto dorados de Calatrava la Vieja. Todos los objetos metalografiados presentan la misma estructura. Se trata de cristales de cobre deformados albergando maclas en su interior. Ataque de reactivo I durante 20 segundos.

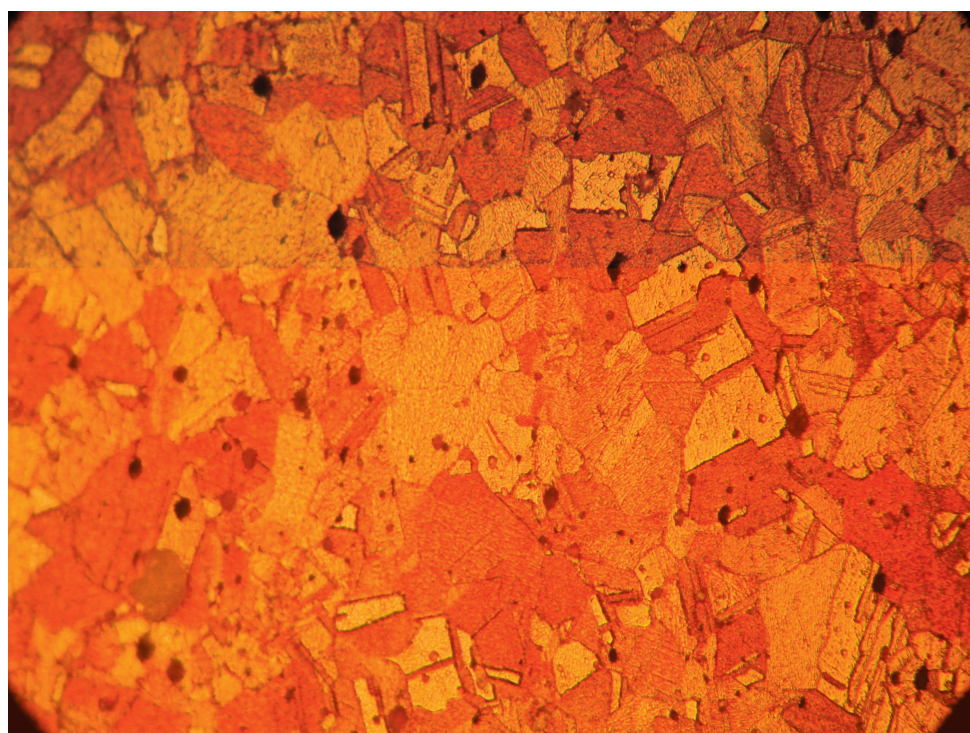


Figura 51. Microscopía óptica (x500). Detalle a mayores aumentos de la figura 50.

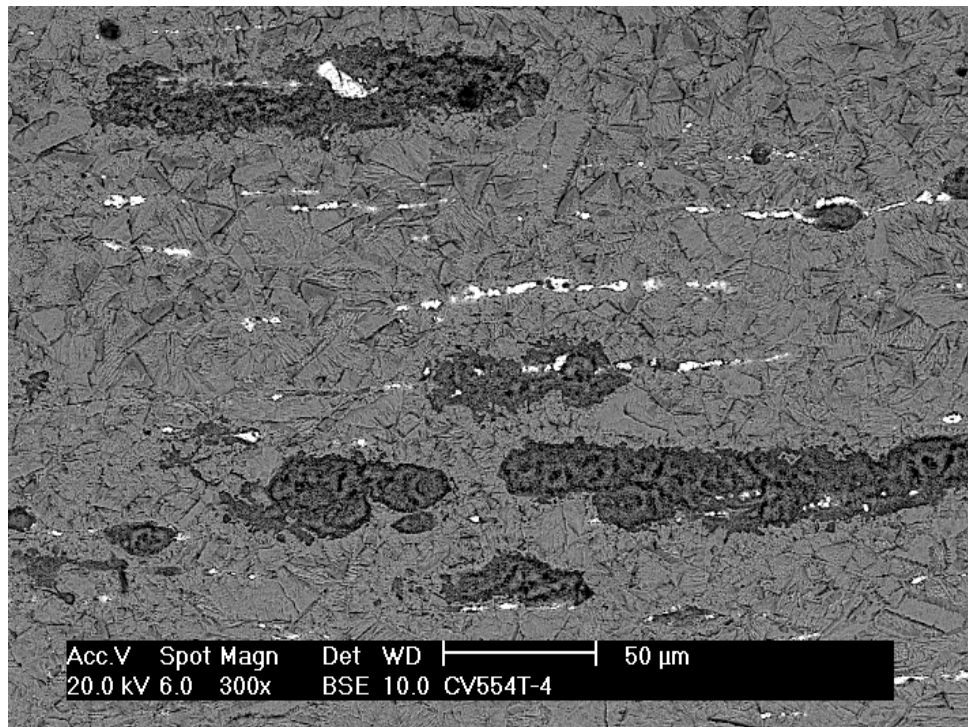


Figura 52. Imagen SEM con electrones retrodispersados del núcleo metálico. Se aprecian dos tipos de inclusiones. La primera (gris oscuro) corresponde a óxidos de hierro típicos de objetos arqueológicos. La segunda inclusión (blanca) se trata de inclusiones de Sb-Pb. Ambas están alineadas en la dirección de forja en caliente.

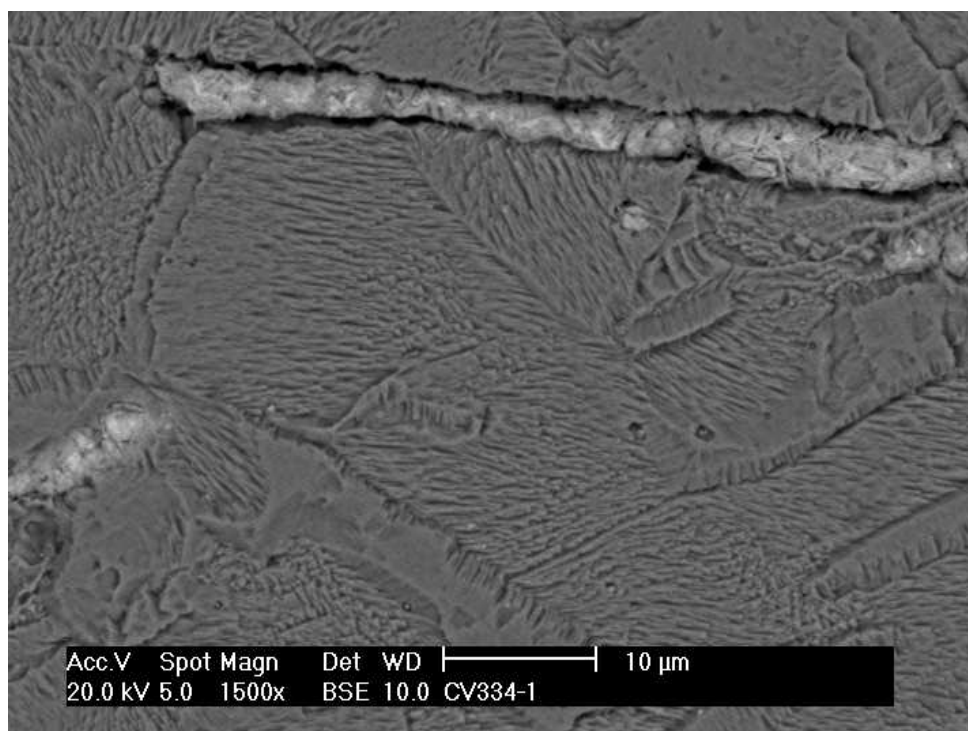


Figura 53. Imagen SEM con electrones secundarios donde se aprecia la estructura de un grano de cobre y de la inclusión Sb-Pb. Se llega a resolver que la inclusión posee estructura. Ataque reactivo I.

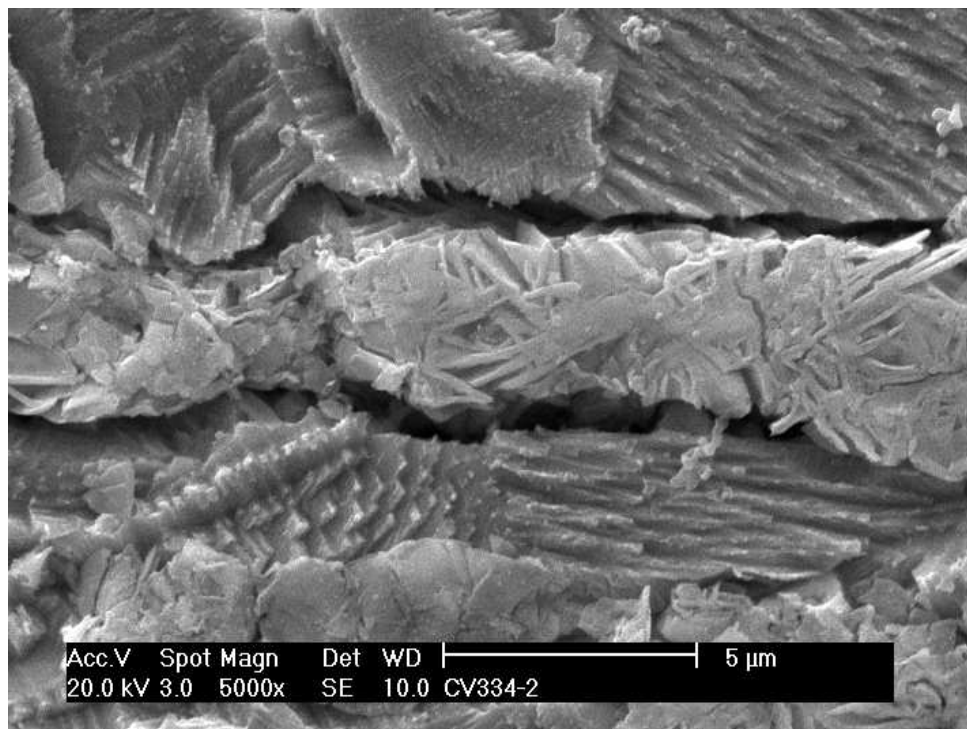


Figura 54. Imagen a más aumentos de la estructura de la inclusión Sb-Pb. Presenta una morfología de agujas que recuerda a la estructura Widmanstätten producida al formarse un sólido dentro a partir de un estado inicial también sólido.

3.3.3 Tecnología de fabricación del objeto

Fijándonos en la estructura metalográfica del cobre observamos granos irregulares de distintos tamaños con presencia de maclas. No se observan líneas de deformación u otro signo de tensión retenida. Existen dos posibilidades tecnológicas para llegar a esta estructura metalográfica.

La primera es un trabajo en frío del objeto, que permite troquelar, recortar o cambiar su forma mediante deformación. En el interior del metal lo que ocurre es la ruptura de granos, o lo que es lo mismo, incremento del límite de grano y disminución del tamaño de éste además de la formación de líneas de deslizamiento. En el tratamiento del objeto, el cobre deberá ser sometido durante su conformado, periódicamente, a tratamientos de recocido para

disminuir la acritud que se introduce durante el trabajo en frío. En el recocido desaparecen las líneas de deformación, crecen los granos y se forman maclas, en especial en las zonas más afectadas por el trabajo en frío.

La segunda posibilidad de alcanzar la misma estructura tecnológica encontrada es el trabajo en caliente. En este caso el material es más fácil de trabajar, recortar y deformar aunque aparezcan óxidos en su superficie. En el interior del metal al trabajarse los granos se rompen pero como está sometido a calor se reconstruyen según se deforman. Esto da lugar a granos irregulares y un gran número de maclas. Si ha sido martilleado en caliente, cuando las inclusiones de Pb-Sb están líquidas, aproximadamente (300°C) (114, 115) entonces se alinean en la dirección de forja como aparecen en las metalografías de los objetos.

Parece que la combinación de estas dos posibilidades es la que más se ajustaría a la realidad. Los objetos se han fabricado con una etapa previa de forja en caliente para formar una lámina y luego se ha decorado mediante recortado, repujado y grabado en forja en frío intercalando etapas de recocido. Por último se ha dorado con amalgama de mercurio. Algunos objetos también se han esmaltado junto con el dorado, pero dedicaremos al final de este capítulo una sección para tratar la decoración de esmaltado encontrada en Calatrava la Vieja.

3.3.3.1 Técnicas de decoración

Bajo este epígrafe sólo se quiere hacer un inciso en el texto para presentar al lector las definiciones de las distintas técnicas de decoración de joyería sin entrar en excesivo detalle.

Ataujía: Este tipo de decoración se obtiene engastando metales de distinta coloración en surcos o grabados en sección del tipo “cola de Milano”. La característica material de esta técnica es que el soporte debe ser de un metal más duro que los metales que han de engastarse o encajarse. La inserción se realiza por martilleo y debe tener una etapa final de limado para homogenizar la superficie.

Cadenas: Este tipo de decoración se caracteriza por la formación de pequeños anillos de oro o plata a partir de hilo. Estos anillos se enganchan entre sí de forma más o menos compleja y se soldaban los eslabones hasta obtener una cadena. Una vez terminada se aplasta con ayuda de un martillo dándole su característico aspecto de trenza. Las extremidades de la trenza se cubre con un cilindro.

Dorado: Existen varios tipos de dorados como se ha indicado en el capítulo I y en especial el dorado con mercurio al fuego se explica en extensión a lo largo de este capítulo.

Filigrana: Este tipo de decoración se basa en la soldadura de hilos de

oro retorcidos de distinto espesor sobre un fondo de lámina de una aleación distinta para obtener un efecto de coloración diferente. En algunas ocasiones (técnica a giorno) se preparaba previamente el entramado de hilos como si se tratara de un telar que posteriormente soldaba a la lámina.

Colada: Se trata de verter el metal fundido en un molde. Una vez desmoldeado se retoca con un cincel para eliminar las imperfecciones y avivar su modelado.

Cincelado: En esta técnica se utiliza un buril o “chalpe” que con su punta cortante rasga el metal eliminando material de la matriz.

Grabado: El grabado a diferencia del cincelado utiliza un hierro o metal para marcar la superficie, hundiendo y deformando el metal, sin llegar a cortarlo.

Granulado: Consiste en aplicar sobre una lámina de oro pequeñas esferas también de oro puestas una al lado de otra, soldadas entre sí y a su vez a la lámina. Las esferas se obtienen cortando trozos de un hilo de oro y depositándolos en una lámina de aleación con mayor punto de fusión. Introducidos en un crisol entre polvo de carbón y fundentes al llegar a su punto de fusión la tensión superficial las obliga a tomar forma esférica.

Hilos: de las láminas de oro se obtienen hilos de distintas medidas. Las

tiras de hoja de oro se martillean en sus esquinas y se insertan en las hileras de piedra dura, bronce o hierro, retorciéndose a fin de crear hilos redondos.

Repujado: En esta técnica se golpea la lámina de metal sujeta sobre pez caliente. Encima de la lámina se reproduce el dibujo y se perfila con puntos para remarcar el contorno y los detalles a repujar. La lámina se martillea utilizando hierros largos, redondeados y achaflanados llamados “hierros de repujar”. La pez que contiene grasa animal y cera de abeja, absorbe el golpe haciendo ceder el metal pero al mismo tiempo evitando una deformación excesiva. Se trabaja la lámina en negativo. Es necesario durante el repujado hacer frecuentes recocidos para evitar que la acritud generada pueda llevar a rotura la lámina. Una vez terminada se separa de la pez y se repasa con cincelado.

Vidriado: Este tipo de decoración consiste en esmaltar una cavidad del objeto con un vidrio de color. A este tipo de técnica se le dedicará una sección al final de este capítulo.

Por tanto podemos resumir que los dorados de Calatrava son objetos de cobre, no de bronce o latón, que tienen un recubrimiento dorado principalmente compuesto por mercurio y oro. Su tecnología involucra un conformado en caliente para crear una lámina que luego será recortada, repujada y grabada. Finalmente el último paso de decoración es el dorado y o el vidriado. No tenemos evidencia de otro tipo de decoración en los dorados de Calatrava

estudiados.

3.3.4 Dorados de Calatrava frente a otros dorados

Ahora compararemos estos dorados con otros ejemplos encontrados en la Península ibérica de otras épocas:

- Con un dorado tardorromano (siglos VIII - IX) de la ciudad romana de Valeria, Cuenca.
- Con un aplique de mueble dorado bajomedieval/renacentista (siglo XV) encontrado en el yacimiento de Casarrubios.
- Con una moneda falsa de época de Abderramán III (siglo X) encontrada en Córdoba.

La pieza de Valeria es un cobre plomado (30% en peso) con un dorado de lámina. La lámina es oro sin alear sujeto al cobre mecánicamente. La existencia de tanto plomo nos indica que se trata de un objeto de bronce obtenido por colada o fundición, muy posiblemente estamos ante un fragmento de estatua. Posteriormente se frota una lámina de oro muy fina (5 a 20 μm) sobre la superficie. El oro se deforma introduciéndose por las irregularidades de la superficie. En la imagen vemos cómo la lámina de oro no es continua y se introduce por los resquicios y hendiduras del perfil. Son características de esta técnica de dorado en hoja encontrar zonas donde el oro se ha replegado e introducido debajo de un resquicio de metal y la aplicación de una hoja posterior que cubre también la primera hoja. El

resultado de esto es una secuencia lámina de oro-cobre- lámina de oro como vemos en la zona central de la figura. En el metal base podemos apreciar como parte del plomo está segregado en forma de lagunas interdendríticas. El éxito del dorado en lámina no depende de la composición del metal base, por lo tanto podemos recubrir bronce y cobres plomados muy aleados, con composiciones superiores al 10 %. En un dorado al mercurio si el metal base estuviese tan aleado se formarían óxidos enriquecidos en plomo y estaño durante la etapa de calentamiento que estropearían la interfase de contacto entre el cobre y la amalgama de mercurio dificultando el proceso de dorado. Cuando encontramos metales base con una alta proporción de aleantes, nos puede sugerir que el objeto no posee una decoración de dorado al fuego. El aplique del siglo XV, está dorado por amalgama de mercurio. Es de fecha

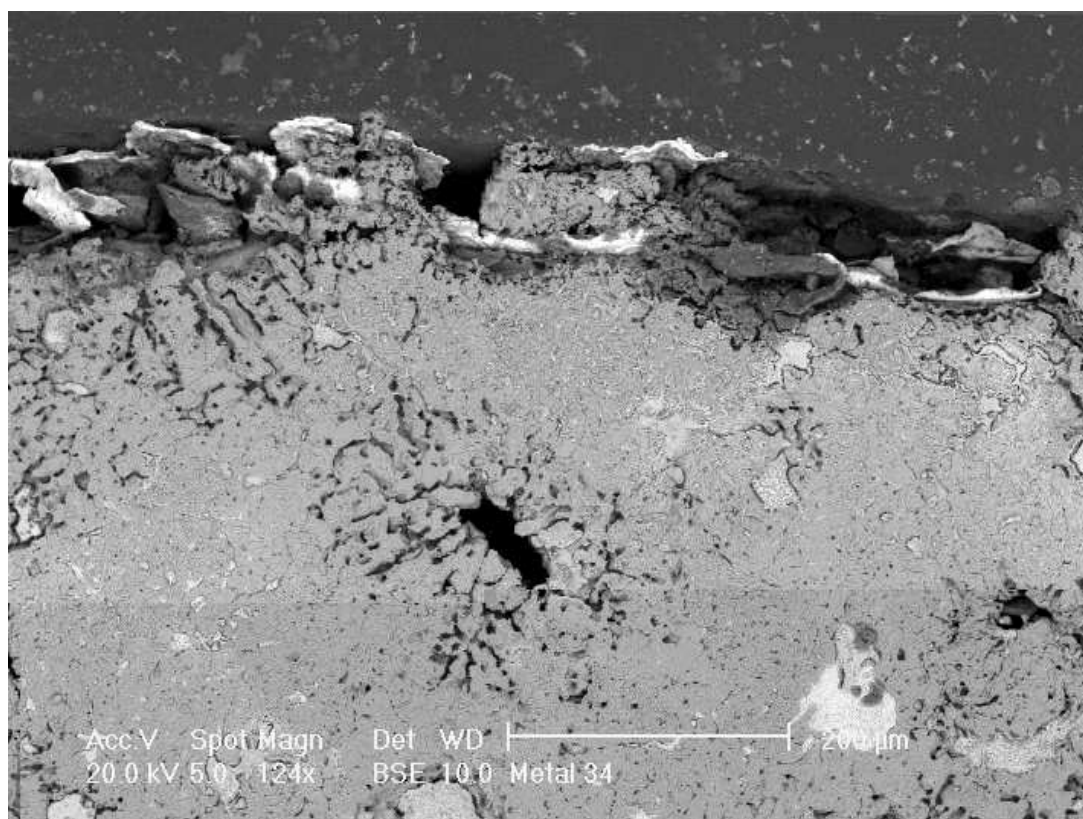


Figura 55. Imagen SEM con electrones retrodispersados del dorado en lámina de un fragmento de estatua procedente de Valeria. Se trata de un bronce Sn/Pb con dos hojas de oro superpuestas.

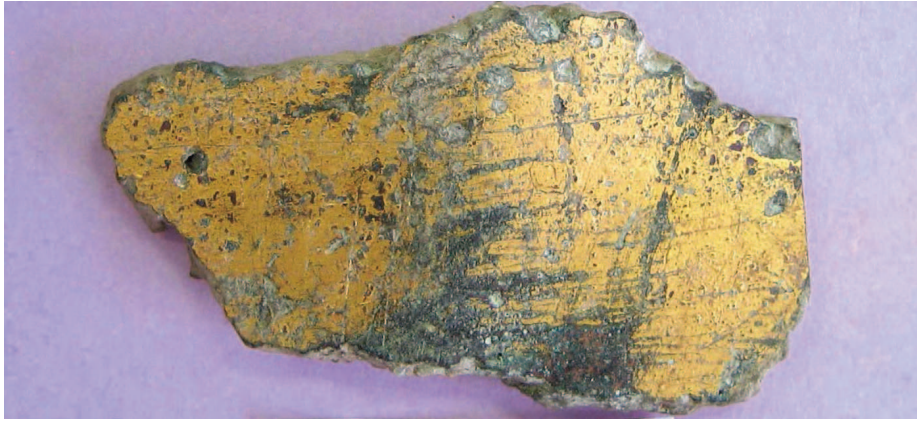


Figura 56. Fotografía del dorado en hoja de Valeria. Se trata de un fragmento de escultura en bronce de época romana.

posterior a Calatrava la vieja y se aprecian dos diferencias. La primera es la escasa cantidad de mercurio que presenta el objeto y la segunda es que encontramos estaño en el metal base.

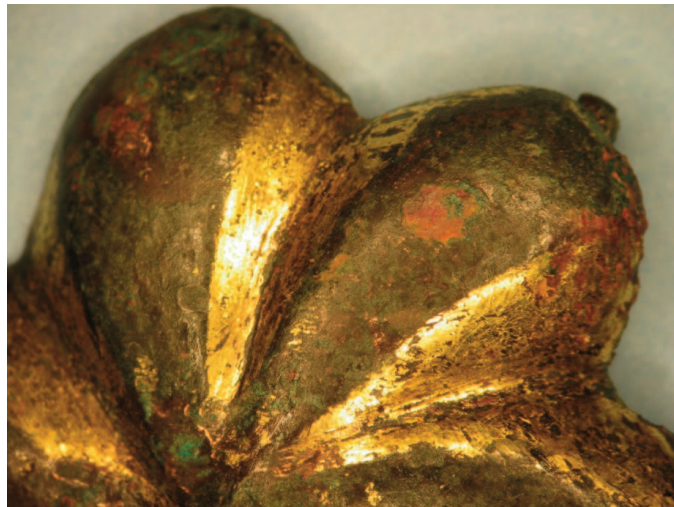


Figura 57. Aplique decorativo procedente del yacimiento de Casarrubios, siglo XV. La decoración está compuesta por dorado al mercurio y presumiblemente un patinado oscuro de bronce.

El último objeto es una moneda falsa de época del siglo X. Es también un dorado por amalgama de mercurio, técnica muy utilizada por los falsificadores pues es con la que se consigue un dorado con mejores propiedades mecánicas de adherencia al objeto. Recordemos que en la época

de Abdarremán en el mundo islámico, la falsificación de moneda era un crimen penado con la muerte, por lo tanto el falsificador debía estar seguro de que no iba a fallar el recubrimiento de oro fácilmente. En este caso la proporción de oro y mercurio está en buena relación con los dorados de Calatrava la Vieja y el núcleo es de cobre puro. La diferencia es la proporción de plata que tiene el objeto (hasta un 13% en peso de Ag). Seguramente se haya introducido tanta plata con el fin de abaratar la falsificación aún más.

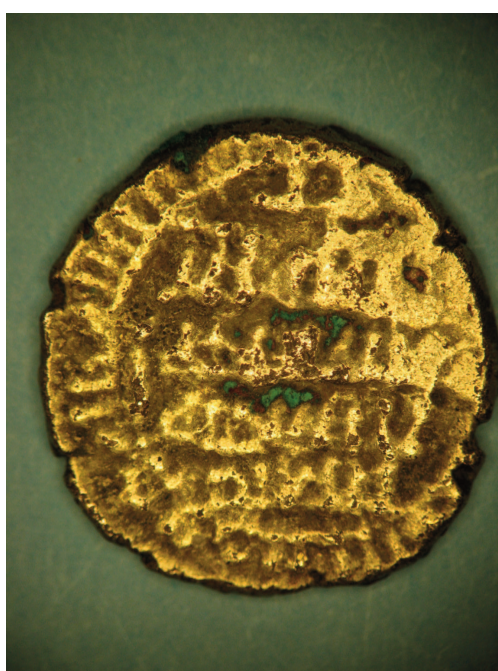


Figura 58. Moneda falsa de época de Abderramán III. Presenta un dorado al mercurio al fuego con una alta cantidad de plata.

Estas comparativas nos sirven para poner un ejemplo de dorado en lámina, técnica muy usada para objetos o estatuas decorativas que no vayan a sufrir uso o desgastes mecánicos, y comprobar que existen diferencias fáciles de encontrar con los dorados al mercurio.

Aún dentro de los objetos dorados al mercurio, la coherencia de composición y manufactura encontrada en Calatrava la Vieja tiene un rasgo de identidad

que lo distingue de otros dorados más tardíos como el de Casarrubios.

3.4 Tecnología de los dorados al mercurio. Fuentes escritas

3.4.1 Téxtos árabes

Una vez observada la morfología y analizada la composición de los dorados, cabe preguntarse cómo era la tecnología utilizada para la realización de dicha decoración. La primera aproximación es volvernos hacia los textos medievales que involucren este tipo de prácticas. En este punto de la investigación no se ha desechado la utilización de manuscritos alquímicos pues son el principio de la química práctica. Durante mucho tiempo se han interpretado como tratados sobre filosofía y estados del alma, centrándose en la búsqueda de la piedra filosofal o panacea, pero poco a poco van saliendo a la luz investigaciones sobre estos textos y restos arqueológicos de laboratorios alquímicos que nos ofrecen otra realidad distinta. Según estas investigaciones los alquimistas y su búsqueda infructuosa de la piedra filosofal se perciben como la inauguración de la química moderna, empírica y práctica (69). En particular los textos árabes traducidos al latín durante la Edad Media tenían un carácter más filosófico, pero existe un gran número de textos que no llegaron a ser traducidos del árabe en los cuales los alquimistas realizaban compendios de conocimientos y técnicas con un carácter inminentemente práctico. Ibn Sinä, más conocido en Occidente como Avicena y padre de la alquimia, en el pasaje de su obra *Shifä'* ridiculizaba a los buscadores de la piedra filosofal y la transmutación de los metales dando recetas bastante

exactas de cómo se doraba para que los objetos parecieran que habían transmutado en oro².

En la época donde la alquimia empieza a tomar cuerpo en Oriente se percibe la importancia del mercurio en la doctrina islámica. El estudioso y erudito sirio del siglo XI Ibn-Sinā (Avicena) es un claro exponente de la mentalidad islámica a cerca de cómo percibían el mundo (116, 117). Para él los minerales contenían una cantidad de exhalación o vapor en diferentes proporciones siendo de cuatro tipos: piedras (ajar), sustancias fusibles (dhä'ibät), sulfuros (kabärit) y sales (amläh). Por ejemplo los rubíes formados por sulfuros y sal amónica cuentan con un principio de vapor excesivo dándoles la transparencia necesaria. En esta línea los metales se generaban según la teoría del sulfuro-mercurio formulada por Jäbir ibn Hayyän (conocido como Geber en Occidente), quién sí estaba predispuesto a creer en la transmutación. La teoría está basada en la unión (ittihäd) del sulfuro y el mercurio postulando que todos los metales están compuestos de estos dos principios en diferentes proporciones y grados de pureza³.

² El pasaje dice así, según la traducción del árabe al inglés de Seyyed Hossein Nasar “as to claim of the alchemists, it must be clearly understood that it is not in their power to bring about any trace change of species. They can, however, produce excellent imitations, dyeing the red metal white so that it closely resembles silver, or dyeing it yellow so that it closely resembles gold. They can, too, dye the white metal with any colour they desire, until it bears a close resemblance to gold or copper; and they can fire the lead from most of its defects and impurities. Yet in these the essential nature remains unchanged; they are merely so dominated by induced qualities that errors may be made concerning them, just as it happens that men are deceived by salt, *qalqand*, sal ammoniac [...].

³ Según la teoría del sulfuro mercurio si el mercurio es puro se combina con la virtud del sulfuro blanco, que no produce combustión ni tampoco impurezas, entonces se produce la plata. Si el sulfuro en vez de ser puro está incluso preparado mejor que el puro y más

Esta mentalidad y forma de tratar la naturaleza de los metales pervive en el mundo islámico y se traslada al mundo cristiano incrementando su carácter mágico. De ella se deduce la importancia del mercurio y el oro como dos elementos puros, escasos y de valor que son capaces de asociarse. En esta idea está presente la “virtud” combustiva o no combustiva, que implica destrucción a través del calor. De la filosofía cosmológica islámica quedémonos con su idea de que el sulfuro de mercurio más blanco (¿amalgama?) produce oro con una virtud no combustiva. Una posible interpretación es que una amalgama calentada no se destruye y produce oro.

Otro erudito que recoge, ahora de una forma más concisa, la relación entre el mercurio y el oro es Al-Burini, oriundo de la actual Khiva (antigua Chorasmia) en Uzbekistán, cuna del saber en el siglo X. Pertenecía a una rama del Islam la cual creía que a través del trabajo se acerca la persona a Dios y por tanto Al-Burini tiene compendios de conocimientos prácticos donde describe los oficios y procedimientos tecnológicos con gran precisión. Menciona los siguientes datos: (41)

- “El mercurio se extrae de piedras rojas [...] los hombres refinan las piedras y la destilan en recipientes del tipo de destilación, gourds y alambiques, donde el mercurio se reúne en el receptáculo” De este pasaje se desprende que se tuesta el cinabrio y se extrae por lo menos a baja temperatura (357°)

blanco, entonces tiene una virtud no combustiva y solidificará el mercurio en oro. Otros metales como el cobre, hierro, estaño y plomo se explican como la combinación del mercurio con el oro pero con más o menos cantidad de defectos.

- El uso principal del mercurio se destinaba a la extracción de oro de las rocas cuarcíticas por amalgamación, el dorado de metales en alquimia y la producción de pigmentos rojos.
- El mercurio se utilizaba para realizar falsificaciones de monedas, una práctica muy extendida en la época de las grandes peregrinaciones a la Meca, según al-Burini.

Otro autor Al-Hamdani, natural del Yemen procede de una familia que trabajaba el metal, Al-Hamdani, en sus textos cita a su padre que era el responsable de controlar las falsificaciones en la región de San`ä` y a su tío. al-Hamdani da referencias precisas en sus escritos lo cual hace de él una fuente muy fiable del siglo X. El Yemen estuvo en desde el siglo VII bajo control de imperio persa y él mismo utiliza parte de vocabulario metalúrgico utilizando términos en persas (41). Al-Hamdani describe las técnicas de falsificación de moneda y comenta de cómo se dora la plata con mercurio. “The silver object is first coated with mercury, amalgamated gold is then spread over the same surface, and the mercury finally vapourised by heating, leaving a layer of gilding on the object’s surface”. También indica que cuando no se trata de plata es necesario frotar la superficie del objeto con “alum” (¿alumbre?) antes de aplicar el mercurio.

3.4.2 Textos de al-Andalus

Llegados a este punto ha quedado patente la influencia del mercurio en la mentalidad islámica a la hora de comprender el mundo, así como su utilización para realizar dorados al mercurio con recetas y referencias precisas. Esta influencia es bien conocida en los territorios más alejados de Damasco, especialmente los ibéricos. En esta época el sur de la Península Ibérica pertenecía al califato Omeya en directa relación con Siria y Damasco, lugares de los que manaba la cultura islámica y no estaba vinculado con el mundo almohade del norte de África. Bajo la influencia del Califato Omeya se encontraba la Ciudad fortaleza de Calatrava la Vieja (Qalat al Rabat), la ciudadela de Medina Azahara (Madinat al-Zahra) y el complejo minero de Almadén. Este último no sólo era la mina de mayor producción de mercurio del mundo islámico, sino del mundo conocido. Se tienen registros de la exportación de mercurio del califato a Abyssinia donde se realizaban actividades mineras de oro regulares. Otro dato indicativo del aprovechamiento masivo de mercurio es la construcción en la época Omeya en Madinat al-Zahra de un gigantesco tanque cuyo contenido era mercurio, cuya única finalidad era impresionar y maravillar a los visitantes (41).

Con estos antecedentes no es de extrañar encontrar citas sobre la tecnología del mercurio en fuentes andalusíes. Citaremos al escritor cordobés Maslama ibn Ahmad, conocido como al-Majriti quién vivió en el Madrid islámico (Magerit) bajo el reinado de al-Hakam II, en la segunda mitad del siglo X. En su tratado Rutbar al-hakim ofrece una descripción de la preparación de óxido

de mercurio y del refinado de oro y plata. Y quizás como ejemplo de las prácticas de dorado cabe destacar un texto autobiográfico de Ibn Suhayd, un autor oriundo de Córdoba de la primera mitad del siglo X. En su biografía nos cuenta como un día realizó una visita a casa de su amigo al-Faradi, que era un hombre de ciencias y se encontró que en casa de su amigo había un taller de alquimia clandestino destinado a la falsificación de moneda. Ibn Suhayd lo describe como “un lugar donde olía a arsénico, sulfuro y cinabrio [...]” también hace una descripción de las herramientas que vio en ese lugar. En época Omeya la falsificación de moneda era un delito muy grave y estaba penado con la muerte, con lo cual suponemos que el método para dorar debía ser duradero y fiable para no ser descubierto fácilmente. La cita de Ibn Suhayd del olor a cinabrio refuerza una vez más la amplia utilidad del uso del dorado al mercurio por el mundo islámico. Además el dorado al mercurio está en concordancia con la moneda falsa de época de Abderrmán II estudiada.

3.4.3 Textos cristianos

Por último vamos a citar las principales anotaciones de textos cristianos referidos a la técnica de dorado al mercurio. En el tratado escrito por Theofilus en el siglo XIII se describe el procedimiento para dorar metales. No se sabe a ciencia cierta si Theofilus fue un monje alemán o bien un erudito bizantino, de todas formas su tratado es una recopilación práctica de la tecnología de época medieval europea (118).

En el capítulo 38 de su tratado da instrucciones precisas para dorar unas

“asas”, su receta se reproduce a continuación:

“Take some argol and grind it carefully on a dry stone and add to it a third part of salt and put it in a large earthenware dish; pour over it that water into which you put the newly milled gold and add a little mercury. Put it on the coals until it becomes hot and stir with a stick. You should also have [brushes of] hog-bristles, three or four fingers thick, bound in the middle with iron: two clean ones with which to wash the gold and silver, and two for gilding, one dry and the other wet. When all this has been prepared in this way, take the silver handles in your hands and dip a small, folded linen cloth into the hot composition and with it rub all the places on the handles that you want to gild. When they begin to amalgamate, heat them over the coals and rub them vigorously with a brush that has been wet in the same mixture. Continue, now heating and now rubbing, until all the engravings reach the bristles, rub with the copper gilding tool and a thin stick. Do this over a wooden gilding platter, which for small work should be turned on a lathe and capacious, while for large work it should be square, hollow, and smooth.

Then with a small knife cut the gilding material into tiny pieces over this platter and lay it carefully on every place with the copper gilding tool, and spread it evenly with the wet bristles. Pick up [handle] with long thin tongs, the jaws of which are wrapped in two small pieces of cloth, and put it on the coals until it is hot, and again spread [the material] with the bristles and keep on doing so until the gold adheres all over. Cut up a second time and lay it on

with the copper tool and do as before with fire and bristles. Do the same again a third time. When, on the third round, the gold begins to dry, rub it carefully all over with the dry bristles and heat it again and rub it again until it begins to turn pale. If it happens through carelessness that a blemish appears on the silver where the gold is thin and unevenly applied, lay on [more amalgam] with the copper tool and spread it evenly with the dry bristles until it is even all over. When you see this, put it on the coals again and heat it until it becomes completely yellow”

Theofilus dedica varias líneas a explicar las herramientas necesarias para amalgamar, así como la utilización de sal y argol para tratar la superficie inicialmente.

En la Península merece especial mención los libros escritos por San Isidoro de Sevilla, Obispo de la misma ciudad. Su tratado está en relación con el mundo de las artes y de la pintura pero menciona recetas para decorar también meta con dorado (119).

Merece también especial mención *De coloribus etatribus Romanorum* texto del siglo XII atribuido a Heraclio. En él da una receta para adorar latón, que se transcribe a continuación:

“Take three parts of atramentum and one part of salt, and grind them with vinegar; then mix quicksilver with them, and grind them all together again.

Next take a clean cloth and dip it in atramentum, and rub the brass strongly with it. Then put it into the fire until it is thoroughly red-hot, when it must be removed from the fire and suffered to cool. You may then gild it like gold or copper”

Aparentemente, la descripción sigue siendo teniendo las mismas líneas generales que han dado los otros autores. La excepción aquí es el uso de “atrumentum” para realizar una preparación de superficie, y quizás para oxidar y limpiar el objeto dejando una superficie libre de cinc.

De esta compilación de textos quedan dos ideas claras. La tecnología islámica daba especial relevancia al mercurio y fue común entre la metalistería de influencia islámica, siendo la técnica de dorado al mercurio la técnica preferida en metales. También se menciona el dorado en hoja pero siempre relacionada con objetos no metálicos, tratándose de métodos para dorar madera, marfil o piedra. Las citas de autores cristianos son menores en número, ligeramente posteriores y dan a conocer su experiencia con la técnica de dorado al mercurio.

Los textos en los que se describe paso a paso el procedimiento para dorar están en buena relación con los elementos y composición encontrados en los objetos estudiados.

3.5 Experimentos y réplicas

Con el conocimiento adquirido de los textos y los análisis realizados el siguiente paso lógico era realizar una experimentación para conseguir probetas doradas con la misma tecnología analizando los pasos del procedimiento.

Una compilación de los pasos comunes descritos en los textos sería la siguiente:

1. Limpia el objeto frotándolo con “alumbre”
2. Cubre el objeto con mercurio
3. Permite que el mercurio se evapore con calor
4. Bruñe la superficie hasta que quede brillante

Seguiremos estos pasos para realizar las réplicas de los dorados valiéndonos de los análisis realizados sobre las piezas arqueológicas. En el lote de dorados estudiado procedente de Calatrava la Vieja se encontró que el núcleo era un cobre con un alto grado de pureza, no se encontró ninguna pieza de bronce o con una cantidad significativa de plomo. Además al-Hamdani especifica claramente que el cobre puro es el metal que más fácil se deja dorar, seguido

del bronce, el latón y por último el hierro. Por lo tanto para los experimentos se eligieron como materia prima placas de cobre de pureza electrolítica de unas dimensiones de 4x2x0,5 cm.

Los análisis muestran un oro con una aleación muy baja de plata y no se ha detectado en todas los objetos. Por lo tanto para los experimentos se utilizó pan de oro, que contiene hasta un 4% de plata en su aleación. Además era fácil de conseguir ya que las tiendas de restauración y de bellas artes las venden. Su conformado es una fina lámina, por lo tanto eliminamos el paso previo de laminar el oro o hacerlo virutas. Con esto queremos que haya una gran superficie de reacción entre el oro y el mercurio.

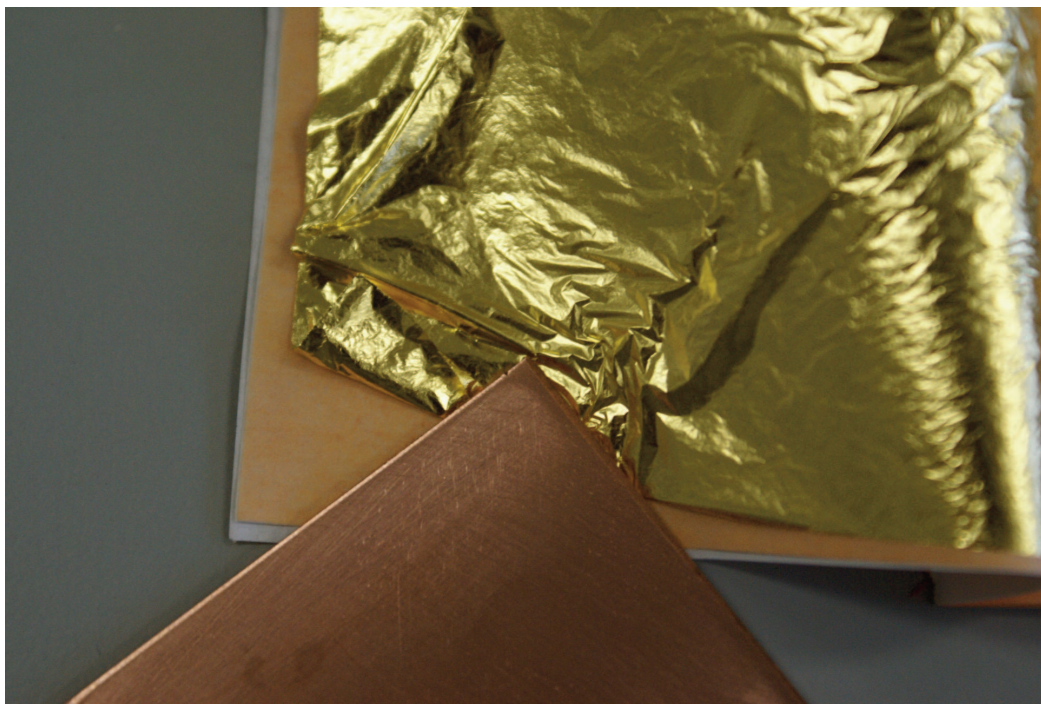


Figura 59. Pan de oro utilizado para las réplicas. en la parte inferior se puede ver una placa de cobre electrolítico pulida y destinada a ser dorada.

Este paso de preparación de superficie resultó ser decisivo para la obtención de un buen dorado. En las primeras pruebas que se intentaron dorar sin este paso de preparación la amalgamación no fue fácil. Sobre la superficie había óxidos de cobre que impedían que toda ella quedara ligada a la amalgama, pero durante el calentamiento se desarrollaron óxidos en la interfase cobre/amalgama evitando que se fijara el dorado sobre el objeto.

En cambio en las pruebas realizadas con las placas pulidas a punto de espejo el dorado se distribuía no homogéneamente, fue en las pulidas y después atacadas con ácido donde se consiguió un dorado más continuo. La explicación de este hecho reside en la superficie de contacto entre el cobre del objeto y la amalgama. Cuando se sumerge la placa pulida en ácido, éste ataca ligeramente su superficie creando pequeñas cavidades que aumentan enormemente la superficie efectiva de reacción. Después de esta preparación será capaz de retener más cantidad de amalgama dando espesores más continuos.

Según las opiniones de joyeros y orfebres actuales de Vencia recogidas por E. Canal la preparación de la superficie es clave para la elaboración de un buen dorado (32). Estos artesanos corroboran dos hechos, el primero es que el cobre puro se dora notablemente mejor. El segundo es que la preparación de superficie incluía otro paso, pues introducían el objeto en el fuego hasta que alcanzara un color rojizo. Según sus testimonios esto “desengrasaba la pieza” y aceptaba mejor el mercurio. Probablemente el material de partida de estos

Este paso de preparación de superficie resultó ser decisivo para la obtención de un buen dorado. En las primeras pruebas que se intentaron dorar sin este paso de preparación la amalgamación no fue fácil. Sobre la superficie había óxidos de cobre que impedían que toda ella quedara ligada a la amalgama, pero durante el calentamiento se desarrollaron óxidos en la interfase cobre/amalgama evitando que se fijara el dorado sobre el objeto.

En cambio en las pruebas realizadas con las placas pulidas a punto de espejo el dorado se distribuía no homogéneamente, fue en las pulidas y después atacadas con ácido donde se consiguió un dorado más continuo. La explicación de este hecho reside en la superficie de contacto entre el cobre del objeto y la amalgama. Cuando se sumerge la placa pulida en ácido, éste ataca ligeramente su superficie creando pequeñas cavidades que aumentan enormemente la superficie efectiva de reacción. Después de esta preparación será capaz de retener más cantidad de amalgama dando espesores más continuos.

Según las opiniones de joyeros y orfebres actuales de Vencia recogidas por E. Canal la preparación de la superficie es clave para la elaboración de un buen dorado (32). Estos artesanos corroboran dos hechos, el primero es que el cobre puro se dora notablemente mejor. El segundo es que la preparación de superficie incluía otro paso, pues introducían el objeto en el fuego hasta que alcanzara un color rojizo. Según sus testimonios esto “desengrasaba la pieza” y aceptaba mejor el mercurio. Probablemente el material de partida de estos

artesanos fuese latón, metal de uso muy común. La operación descrita por ellos consistiría en forzar una oxidación del latón a alta temperatura en la que el zinc se oxidara preferentemente. Con esto se ha conseguido descinificar un espesor suficiente y obtener una superficie de cobre más o menos puro, mientras que el núcleo del objeto seguirá siendo latón. Después estos artesanos retiraban el óxido y seguían el proceso de dorado.

3.5.2. “Cubre el objeto con mercurio”

Esta etapa implica la manipulación de mercurio el cual tiene una enorme tensión superficial y esto hace que resbale sobre cualquier superficie. Para salvar este problema ya indica el texto de Teófilus la construcción de varillas de cobre curvadas en la punta. Su fin es que se produzca una primera capa de amalgama en la punta de la varilla o cucharilla para que pueda arrastrar, recoger o adherir la amalgama y poderla manipular. Con ayuda de estos instrumentos se frotaba la superficie del objeto con la amalgama preparada previamente hasta que la superficie tomara una coloración de color plata.

En las simulaciones se utilizó a modo de pincel una varilla con púas o pelos de cobre puro. Una vez amalgamados los “pelos” se pudo manejar tanto pequeñas cantidades de mercurio líquido como las amalgamas de oro fabricadas. Para la obtención de una buena capa dorada no sólo es importante la preparación de la superficie del objeto como se ha discutido en el apartado anterior, sino que se ha comprobado que la formación de una amalgama rica en oro es determinante. La solubilidad del oro en el mercurio a temperatura

ambiente es realmente baja (2 %) pero ésta aumenta con la temperatura (5%), por lo tanto para la preparación de la amalgama se hace necesario calentar el mercurio y ponerlo en contacto con el oro. Teófilus dedica un texto a la fabricación de la amalgama de oro siendo su preparación de la siguiente forma: se calienta un recipiente con mercurio hasta que llega a hervir y entonces se introduce una parte de oro por cada 8 de mercurio con ayuda de una cuchara de hierro y se remueve vigorosamente. La elección de hierro es muy adecuada pues aún en caliente no se amalgama con el mercurio siendo un material inerte en esta operación por lo que se aleará todo el oro y no se perderá, por tanto, adherido a la varilla.

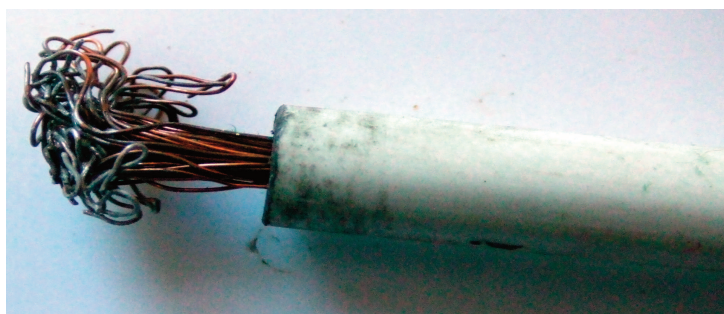


Figura 60. Herramienta de hilos de cobre fabricada para manejar la amalgama. La punta de los hilos se amalgama y produce adherencia en el mercurio con lo cual la manipulación se simplifica.

Para la realización de la amalgama se ha desestimado seguir los pasos tecnológicos históricos debido a la alta toxicidad del mercurio. La amalgama se realizó aumentando la superficie efectiva de reacción del oro empleando pan de oro, láminas con un espesor de micras. Estas láminas se ponen en contacto con mercurio en una proporción en peso de 8 a 1, siguiendo la receta de Theofilus. Se utilizó un agitador profesional para realizar amalgamas utilizado por los dentistas. Este instrumento introduce la energía necesaria

para conseguir la amalgama de forma mecánica, evitando aportar energía térmica que podría evaporar parte del mercurio. El tiempo necesario para formar la muestra de amalgama es de un minuto. Con objeto de ilustrar el proceso de amalgamación mecánica, a continuación se han añadido unas fotografías de las primeras pruebas llevadas a cabo en un mortero a temperatura ambiente. Este proceso de amalgamción es más lento y produce peor rendimiento que utilizando el agitador mecánico, pero se aprecia mejor el proceso de amalgamación.

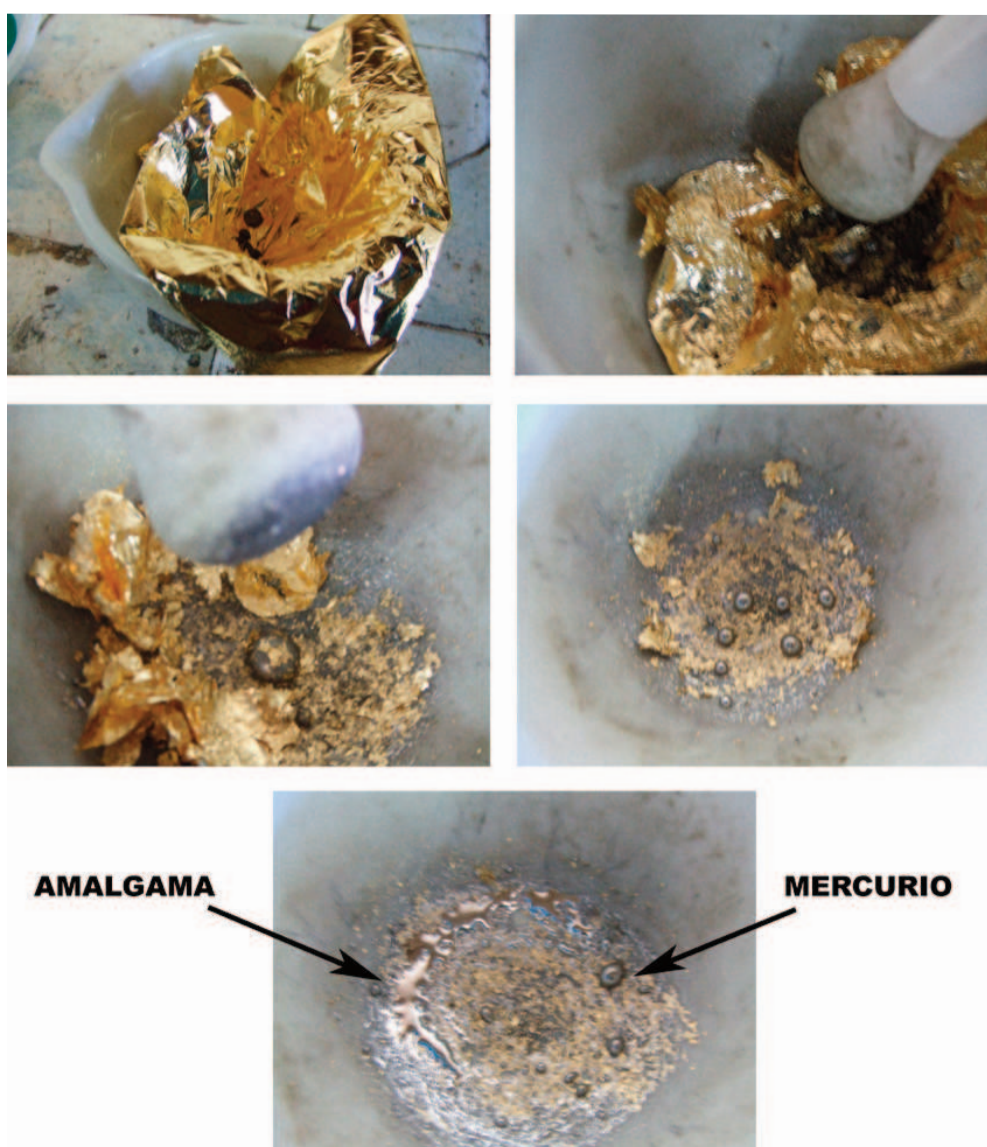


Figura 61. Distintos pasos en la elaboración de la amalgama oro-mercurio por mezcla mecánica en mortero.



Figura 62. Aplicación de la amalgama sobre una réplica de cobre. En la figura superior se aprecia la gran tensión superficial de la amalgama que no desliza o moja la superficie y se hace necesario frotar (figura inferior) vigorosamente con una herramienta adecuada para cubrir la superficie.



Figura 63. El adorno utilizado como réplica (izquierda) amalgamado completamente. La figura de la derecha muestra un detalle después de haber sido calentado a la llama de un mechero Bunsen durante un minuto y de un bruñido con paño de lino.





Figura 64. Fotografía de otro experimento realizado sobre una decoración moderna realizada en cobre. Se puede distinguir que la parte superior todavía no está amalgamada y la inferior sí lo esta. Nótese que la decoración posee un óxido, pátina, laca o sustancia que impida que la amalgama entre en contacto con el cobre no se amalgamará y por tanto no se dorará.

3.5.3. “Permite que el mercurio se evapore con calor”

Este paso tecnológico consiste en calentar el objeto. Cuando se somete a calor la amalgama depositada sobre el objeto, su contenido en mercurio va disminuyendo y la amalgama se enriquece cada vez más en el elemento oro hasta que pierde el color plata y aparece un color amarillo mate sobre toda la superficie, lo cual sucede entre 5 y 7 minutos en un rango de temperatura de 350 a 450°. Si paramos el tratamiento en este punto realmente el recubrimiento formado no es oro puro sino una fase alfa de oro mercurio. Hemos formado una solución sólida que puede retener hasta un 20 % de mercurio en peso. Este es el caso de todos los objetos arqueológicos estudiados. Si el proceso de calentamiento se prolonga en el tiempo durante

30 minutos entonces seremos capaces de retirar todo el mercurio dejando una capa de oro puro sobre el objeto pero no hemos encontrado ni en bibliografía científica internacional ni en objetos estudiados este caso. El más parecido es el adorno de mueble encontrado en el yacimiento de Casarrubios perteneciente al siglo XV (época renacentista), en el que la cantidad de mercurio es de un 2% y posee un ratio de oro mercurio muy alto en relación con los estudiados del siglo X-XII, época medieval. La diferencia de mercurio retenido en el oro-alpha se debe a esta etapa del proceso de dorado, siendo todas las demás etapas iguales. Caben dos posibilidades o bien el tratamiento fue más prolongado o bien se realizó a temperatura más alta. Como no se ha obtenido el permiso para realizar una metalografía sobre el objeto no se puede saber cual de las dos posibilidades fue la utilizada. En el caso de alta temperatura se podría esperar el desarrollo de algún óxido en la interfase o bien si la temperatura fuera muy alta (superior a los 900°) la difusión de oro en la matriz de cobre.

Los recubrimientos formados presentan espesores muy finos, de menos de una decena de micras, esto se debe a que en la formación de la amalgama el mercurio se retiene una cantidad de oro muy baja. Si el proceso de preparación de superficie ha sido bien llevado a cabo y se aplica la amalgama correctamente cubriendo toda la superficie al calentar el escaso oro alpha se formará de manera homogénea y por tanto con un mínimo espesor. Cuando se aplica la amalgama con un exceso de mercurio el oro no queda distribuido homogéneamente resultando en el calentamiento zonas del objeto donde se

producen gruesos recubrimientos de oro y otras partes que al evaporarse el mercurio se oxidan al entrar en contacto con el aire. Este hecho ya era conocido y en el texto de Theofilus menciona que antes de aplicar la amalgama había que escurrirla con un paño de lino para a través de las fibras se exudara el mercurio, quedando la amalgama en el interior del paño, de color blanco metálico y como una pasta espesa.

Los experimentos realizados de simulación se hicieron en horno, directamente a la llama de un mechero de oxiacetileno y en placa calefactora. Siendo exitosos en los tres métodos de calentamiento. La ventaja de utilizar horno es el control de la temperatura para sistematizar el proceso de formación de oro alpha. El mechero de oxiacetileno permitió comprobar que llegando a una temperatura la aparición de coloración amarilla era instantánea y se podía retirar el objeto en ese momento pero se perdía el control de la temperatura, llegar a esa temperatura era cuestión de dos minutos en la parte oxidante de la llama. En cambio los experimentos llevados a cabo en placa calefactora a 300° también consiguieron un dorado pero tardaron 12 minutos. ¿Qué método de calentamiento se utilizaba en la Edad Media? la diferencia de los dorados no era significativa y en los propios objetos no quedaban pistas para responder esta pregunta. Entonces hay que buscar datos de registro arqueológico del yacimiento y otra vez basarnos en los textos para dar una respuesta a esta pregunta. En las excavaciones de Calatrava la Vieja no se han encontrado hornos que puedan estar asociados a talleres o artesanos, pero sí se ha encontrado una enorme pila o cubeta de granito que

contenía restos de mercurio. Además el gran número de objetos tanto cristianos como islámicos dorados apuntan a que Calatrava la Vieja era un centro productor de objetos dorados. Por lo tanto, no parece que los hornos fueran necesarios para dorar. En los textos tampoco mencionan hornos, siempre se refieren a calor o fuego. La última evidencia la tenemos con los propios objetos dorados, todos son de pequeño tamaño, planos y están dorados únicamente por una cara. Esto nos hace pensar que sólo se doraban por una cara reposando la otra en una bandeja de hierro o similar que se acercaría al fuego. Este hecho apunta a que la fabricación de recubrimientos dorados no precisaba de grandes infraestructuras, sólo pequeñas cantidades de las materias primas, oro y mercurio, que ya en sí eran un lujo en la época, y la habilidad y experiencia de un artesano especialista. Utilizando el dorado en una bandeja de hierro sobre el fuego, no superaría los 400°.

Siguiendo estas pautas se llevaron a cabo los experimentos en horno a distintas temperaturas, 300, 350 y 400°. Los resultados fueron la formación de un recubrimiento dorado. Si bien cuando el tiempo fue excesivo, es decir mayor de 10 minutos se comprobó que algunas zonas se oxidaban formando una capa de óxido negro o cascarilla de tenorita, sobre el recubrimiento. Esta cascarilla se puede retirar pero encontramos un recubrimiento discontinuo.

A continuación se presentan los recubrimientos obtenidos en las simulaciones. El recubrimiento observado con una resolución de micras no se muestra como una capa continua sino como un conglomerado de partículas esféricas

precipitadas a partir de una amalgama semipastosa. Al ir perdiendo mercurio se formará en el seno de la amalgama zonas de nucleación cada vez más enriquecidas en oro. Su tensión superficial obliga a esta aleación de oro alfa en formación a adquirir una morfología casi esférica que precipita muchas veces uniéndose en forma de granos alargados. Cuando la amalgama está más enriquecida en oro se forma un recubrimiento resultante de la unión de varias zonas de nucleación pero con morfología granulada. Se aprecian faltas que se asemejan a poros, pero que en realidad son faltas de material pues durante el calentamiento eran deficitarias de oro y enriquecidas en mercurio.

Condiciones del experimento.

Dorado 8 partes de mercurio por 1 de oro. Formación de amalgama mecánicamente con amalgamadora durante 1 minuto. Calentamiento 5 minutos en horno hasta 300°.

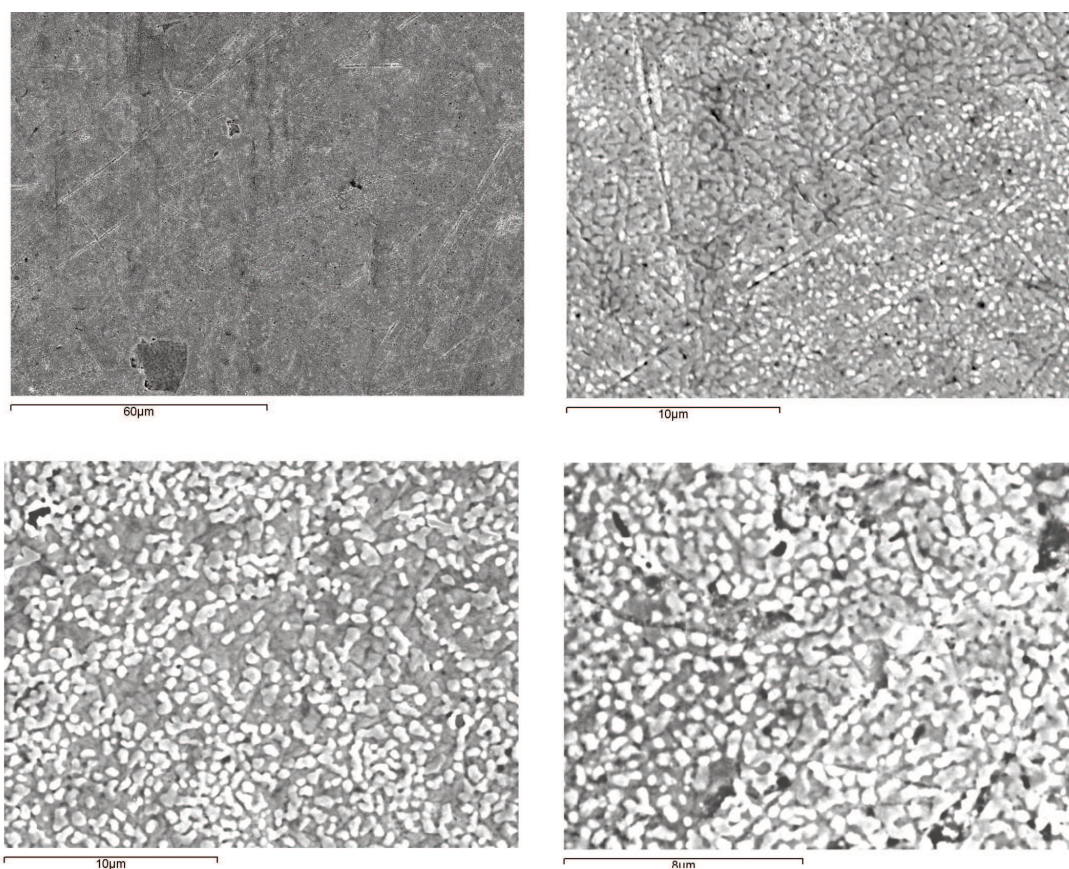


Figura 65. Imágenes SEM de la superficie de las réplicas según terminó el tratamiento de calentamiento a distintos aumentos. El oro alfa ha precipitado en forma de granos o partículas independientes crecidas unas encima de otras. La temperatura fue 300°.

Element	App conc.	Intensity	Weight%	Atomic%
O K	1.52	0.5622	3.08	21.71
Cu K	16.43	1.1176	16.75	29.77
Ag L	3.00	0.6134	5.57	5.83
Au M	53.74	0.8903	68.81	39.44
Hg M	5.08	0.9987	5.79	3.26
Totals			100.00	

Tabla III. Análisis EDAX de pantalla general, de la réplica mostrada en la figura 65

Element	App conc.	Intensity	Weight%	Atomic%
C K	1.79	0.4524	4.60	36.82
Cu K	13.60	1.1114	14.21	21.48
Ag L	2.84	0.6114	5.39	4.80
Au M	54.69	0.9049	70.20	34.23
Hg M	4.89	1.0137	5.60	2.68
Totals			100.00	
Au/Hg			12,53	

Tabla IV. Análisis EDAX de uan partícula de oro alfa, de la réplica mostrada en la figura 65

El siguiente análisis muestra una zona donde la amalgama tuvo exceso de mercurio quedando una amplia zona (10x20 micras) deficitaria de oro. Esto lleva a la discontinuidad de dorado que vemos en la imagen, demasiado pequeño para apreciarse a simple vista pero un foco de oxidación durante la formación del recubrimiento y de posible evolución de la corrosión durante la vida del objeto.

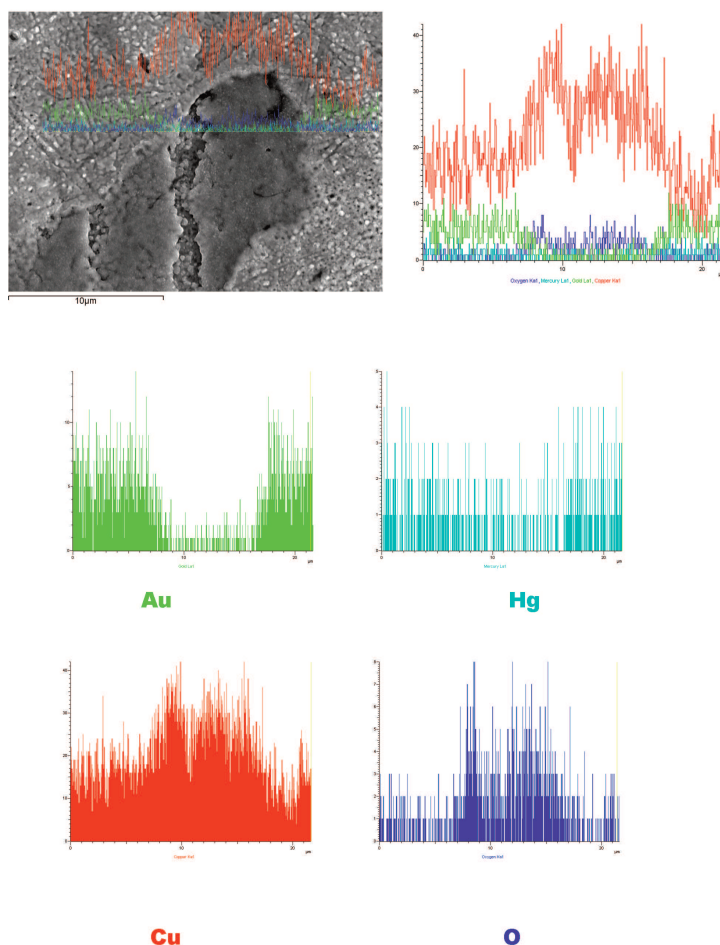


Figura 66. Análisis de línea sobre un defecto encontrado en un experimento. La continuidad de la superficie formada por partículas de oro y mercurio se rompe por la evolución del óxido de cobre.

La explicación de porqué ha sucedido esto se debe a que esta zona no se cubrió con amalgama o bien no poseía suficiente oro la amalgama puntualmente. Durante el calentamiento no se precipitaron partículas de oro alfa y se sometió el cobre del sustrato a la alta temperatura formándose el óxido de cobre.

Las siguientes imágenes muestran un experimento llevado a cabo a mayor temperatura.

Condiciones del experimento.

Dorado 8 partes de mercurio por 1 de oro. Formación de amalgama mecánicamente con amalgamadora durante 1 minuto. Calentamiento 5 minutos en horno hasta 400°.

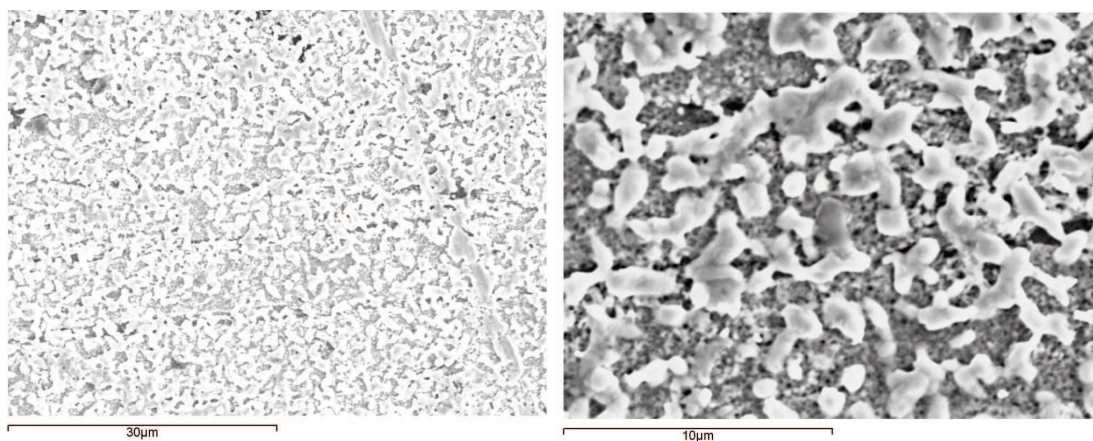


Figura 67. Experimento llevado a cabo a mayor temperatura que el mostrado en la figura 65. Las partículas de oro han crecido y han coalescido entre sí.

Element	Weight%	Atomic%
Cu K	37.56	64.21
Ag L	3.16	3.18
Au M	51.44	28.37
Hg M	7.84	4.25
Totals	100.00	
Au/Hg	6,56	

Tabla V. Análisis EDAX de una partícula de oro alfa. Se aprecia que el ratio Au:Hg es superior que el mostrado en la tabla IV.

Estos dos experimentos resultan representativos de la variación de temperatura durante la formación del recubrimiento de dorado, a mayor temperatura la pérdida de mercurio resulta súbita y se forman granos o partículas de oro alfa de mayor tamaño y más espaciados. También se aprecia

como ha variado la relación oro mercurio en las partículas formadas, a 300 grados, el ratio es de 12 mientras que con un incremento de 100 grados el ratio se ha disminuido a la mitad 6.

La difracción de rayos X realizada sobre las simulaciones muestra las señales de cobre y de oro, estando también presente como fase cristalina la fase $\text{Au}_2\text{Hg}_{3,02}$. Esta fase cristalina encontrada no se produce cuando aumenta la temperatura y se evapora el mercurio sino en la formación de la amalgama. La difusión del oro en el mercurio forma la fase beta que a temperatura ambiente cristaliza en la fase Au_2Hg_3 . Es un intermetálico (39% en peso de oro y 61% en peso de mercurio) que flota en el remanente líquido de mercurio. A temperatura ambiente se forma un 37% de intermetálico y el resto es mercurio. Por lo tanto cuando se hace pasar a través del paño de lino estamos obteniendo la pasta o líquido del intermetálico. La difracción de rayos X informa de que todavía permanecen cristales junto con la fase oro alfa.

En la siguiente tabla se muestra la difracción de rayos X de un objeto de origen arqueológico y las difracciones más significativas obtenidas durante el transcurso de las replicas. Los dos primeros análisis corresponden a una pieza arqueológica de Calatrava la vieja. El primero de ellos es una zona donde el dorado se ha perdido, mientras que el segundo es una zona que conservaba dorado. Los siguientes análisis corresponden a experimentos donde M1 es un blanco, es decir una chapa de cobre calentada en las mismas condiciones que

Dorado	FeO	Atacamita	CuCl	HgCl	Au ₄ Hg	Cu	CuO	Au-Cu	Au	Au ₂ Hg ₃
Arq.	36,14	16,13	28,5	21,52						
Zona no	36,29	17,57	35,59	31,43						
dorada	73,18	29,39	69,24	46,11						
	77,11	32,29		52,08						
		40,09		63,00						
		42,26		65,73						
		47,37		68,26						
		49,98		75,54						
		53,24								
		56,2								
		57,17								
		59,15								
Dorado	FeO	Paratacamita	CuCl	HgCl	Au ₄ Hg	Cu	CuO	Au-Cu	Au	Au ₂ Hg ₃
Arq.		16,44	28,43		37,8					
Zona		32,65	36,32		44,28					
dorada		40,09	69,43		64,21					
		42,17								
		43,27								
		47,49								
		50,35								
		56,26								
		61,4								
		73,4								
		77,26								
M1	FeO	Paratacamita	CuCl	HgCl	Au ₄ Hg	Cu	CuO	Au-Cu	Au	Au ₂ Hg ₃
						43,28	36,36			
						50,38	61,17			
						74,03				
M2	FeO	Atacamita	CuCl	HgCl	Au ₄ Hg	Cu	CuO	Au-Cu	Au	Au ₂ Hg ₃
						43,31		27,89	37,95	
						50,40		31,39	44,03	
						74,09		40,09	64,31	
								41,02	81,43	
								42,38		
								62,22		
								71,29		
M2	FeO	Atacamita	CuCl	HgCl	Au ₄ Hg	Cu	CuO	Au-Cu	Au	Au ₂ Hg ₃
						43,27		27,87	37,94	21,55
						50,36		40,99	43,99	31,37
						74,09		62,16	81,43	40,06
								71,22		42,34
										64,25
										77,03
M3	FeO	Atacamita	CuCl	HgCl	Au ₄ Hg	Cu	CuO	Au-Cu	Au	Au ₂ Hg ₃ 02
						43,35			38,11	35,95
						50,44			44,55	40,74
						74,32			81,62	64,5
										74,08
										77,3

Tabla VI. Asignación de los picos encontrados en los difractogramas.

los experimentos (500° durante 7 minutos). M2 corresponde a un experimento a 500°C durante 5 minutos, mientras que M3 corresponde a un experimento a temperatura creciente entre 300 y 400° durante 10 minutos.

La pieza arqueológica que se ha introducido en el difractómetro es un colgante. Se han realizado dos medidas. La primera es de una zona que no conservaba oro y los resultados de la corrosión fueron los esperables, óxido de hierro, cloruro de cobre asociado a atacamita. Si bien cabe destacar la presencia de cloruro de mercurio. Este compuesto se ha formado durante el proceso de corrosión y envejecimiento. Los productos de corrosión, principalmente cloruros en expansión, rompieron la lámina dorada haciendo que se desprenda. Los productos de corrosión que ahora forman la pátina del objeto son los que se desarrollaron en la interfase cobre/dorado, combinándose y formando el cloruro de mercurio.

El análisis sobre la zona dorada del mismo objeto, da constancia de la fase cristalina AuHg_4 , y no aparece ninguna señal característica del oro. El dorado, se confirma una vez más compuesto por una aleación de solución sólida entre el oro y el mercurio. La fase encontrada en el objeto no se ha podido encontrar durante el análisis de las réplicas, esto tendría dos explicaciones: o bien no se ha reproducido las mismas condiciones, o bien la formación del AuHg_4 procede de una estabilización del producto Au_2Hg_3 causada por durante los 800 años de abandono del objeto.

La primera muestra M-1 fue un blanco en que se calentó una chapa de cobre amalgamada con mercurio (sin oro), esto se realizó para poder comparar los experimentos con uno fallido a propósito. El resultado fue cuprita y cobre sin encontrar trazas de mercurio.

Los demás experimentos, donde aquí se recogen el M2 y dos análisis de distintas zonas del M2, dieron resultados homogéneos entre sí. El experimento M2 dorado bajo unas condiciones de 500° durante 20 minutos posee dos análisis: La zona 1 en la que no se aprecia que se ha producido un dorado correctamente, muestra las señales del oro y de una difusión entre el Au y el Cu. No aparecen señales asociadas a algún compuesto de mercurio. La zona 2 que presenta macroscópicamente una buena capa dorada, encontramos otra vez, señal de oro, indicios de difusión entre el cobre y el oro (solución sólida no estequiométrica), pero esta vez sí aparece la fase Au_2Hg_3 indicativa de remanente de amalgama en la superficie.

El experimento M3 es el más característico de todos los experimentos llevados a cabo en un rango entre 300 y 400°C durante 10 minutos. No encontramos la fase Au-Cu pero encontramos todavía restos no sublimados de la amalgama de oro con dos estequiometrías muy parecidas (Au_2Hg_3 y $\text{AuHg}_{3,02}$).

3.5.4 “Bruñe la superficie hasta que quede brillante”

Llegados a este punto las replicas conseguidas en laboratorio no se parecen en morfología a los recubrimientos continuos encontrados en los objetos

arqueológicos. Esto se debe a que se hace necesario realizar la última etapa tecnológica para la formación del recubrimiento, consistente en un tratamiento final de la superficie bruñéndola con paños de lino o con madera dura. Este paso en el Tratado de Theofilus se encuentra en otro apartado distinto al de dorar superficies. Pero indudablemente se requiere este paso para obtener una pieza dorada.

Al bruñir la superficie las partículas de oro alfa se aplastan y se deforman, pues sus propiedades son muy parecidas al oro en cuanto a ductilidad y plasticidad, coalesciendo y soldándose entre sí. El resultado es una película continua y plana de oro alfa. Cuando el bruñido es insuficiente sólo se forma la continuidad de la película en la parte exterior del recubrimiento, permaneciendo el interior o interfase con el metal base en forma de agregado de partículas semi-esféricas. En otros casos la película no llega a coalescer completamente dando lugar a faltas o huecos que dibujan el perfil de granos semiesféricos soldados, es decir huecos angulosos. Estas faltas o poros encontradas en los dorados arqueológicos han sido descritos por otros investigadores y se les ha dado diversas explicaciones como que en la formación del recubrimiento dorado el mercurio ebulle y forma burbujas que no logran escapar formando poros. Se ha comprobado que esto no es así, sino que se debe al proceso de bruñido insuficiente.

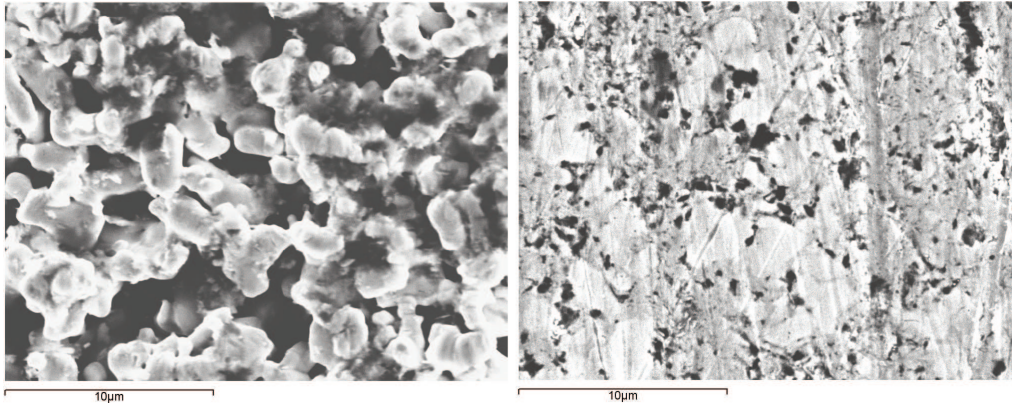


Figura 68. Imagen SEM antes del bruñido (izquierda) y después del bruñido (derecha). Se aprecia como las partículas han coalescido formando una lámina y presentando faltas angulosas.

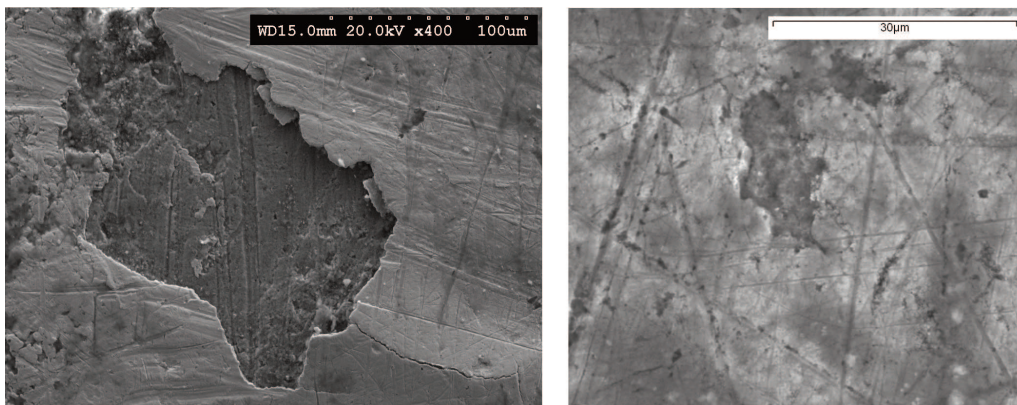


Figura 69. Pérdida de dorado por uso o durante el bruñido. Se desprende el recubrimiento dejando una matriz de cobre a la vista. La imagen de la derecha corresponde a un dorado arqueológico, mientras que la imagen de la izquierda corresponde a una réplica de laboratorio después del bruñido.

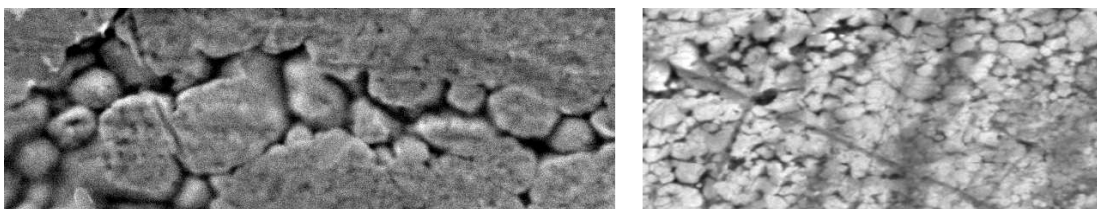


Figura 70. Falta de bruñido. por una insuficiente acción de bruñido las partículas no han llegado a coalescer. La imagen de la izquierda es una selección de una imagen de un objeto arqueológico, mientras que la de la izquierda es corresponde a una zona seleccionada de una réplica de laboratorio después del bruñido.

Antes del bruñido el color del recubrimiento es mate y en algunas ocasiones rojizo, el efecto de formación de una superficie lisa confiere al recubrimiento dorado un aspecto brillante metálico, pues ahora es capaz de reflejar la luz sin las dispersiones producidas por una superficie granular.

La siguiente imagen es una sección de un objeto arqueológico que muestra cómo la superficie exterior es una lámina continua (zona inferior de la imagen), mientras que en la zona de interfase perviven algunos granos de aleación de oro con la morfología obtenida después de calentar (zona superior de la imagen). El núcleo metálico es en realidad corrosión de cloruros. Para la obtención de la imagen fue necesario un ataque con agua regia en glicerina con el fin de disolver parte de los cloruros y de los óxidos de cobre sobre el dorado y revelar de esta forma el volumen y la morfología del recubrimiento.

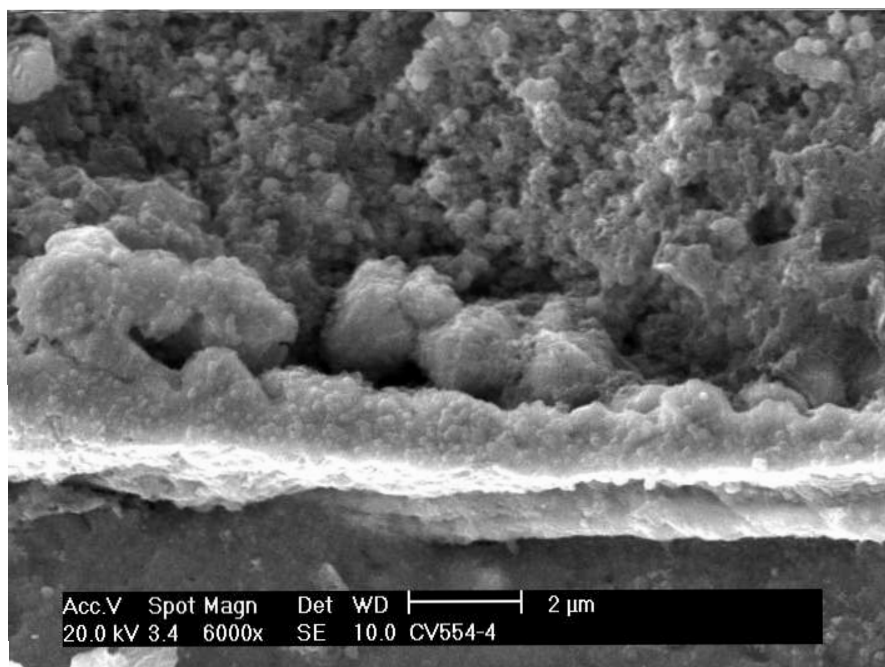


Figura 71. Sección de un dorado arqueológico mostrando la continuidad externa de la capa. En la cara interior del recubrimiento se conservan granos de oro que no han llegado a coalescer mezclados con cloruros de cobre con morfología cúbica.

3.5.5 Diagrama de fase del oro mercurio

Una herramienta muy útil a la hora de interpretar las aleaciones son los diagramas de fases. Se trata de unas representaciones donde se delimitan ciertas regiones según la concentración del aleante en el sustrato y según la temperatura a la que se encuentra la aleación. La correcta lectura de la microestructura, el porcentaje en peso de los elementos de aleación y la interpretación del diagrama de fase según las fases encontradas en el metal, nos dará una idea de las rampas de temperatura que ha sufrido el objeto durante su fabricación.

Se decidió entonces utilizar el diagrama de fases para arrojar luz sobre las temperaturas alcanzadas durante el proceso de dorado, pues la concentración de mercurio remanente en el oro-alfa sería indicativo de la temperatura alcanzada. El diagrama de fases Au-Hg es difícil de construir y la bibliografía internacional presenta diagramas en los que algunas líneas no están bien definidas debido a la dificultad de trabajar con aleaciones líquidas. Se decidió utilizar el diagrama de H. Okamoto y T. B. Massalski publicado en 1989, (114) que presenta zonas bien definidas y está en buena correlación con las demás interpretaciones del sistema Au-Hg de autores internacionales (figura 74). El diagrama presenta un posible peritético a 388° entorno a 25% de mercurio en peso, para dar paso a la fase Chi ζ. Otro punto singular (posiblemente otro peritético) se encuentra a 419° entorno a 21 % de mercurio en peso que da lugar a la fase alfa 1. A 20,1 % de mercurio en peso empieza un amplio campo alfa. Estas tres fases son disoluciones sólidas del oro, es decir, redes de

átomos de oro de composición no estequiométrica que permiten aceptar un número variable de átomos de mercurio en su estructura de forma desordena. El contenido en mercurio que aceptan sigue un orden creciente $\zeta > \alpha_1 > \alpha$. Estos átomos se introducen en la red del oro en posiciones cristalográficas, es decir, los átomos de mercurio sustituyen átomos de oro debido al similar radio atómico de ambos elementos. La fase α es la más parecida al oro y tiene una estructura cúbica centrada en las caras. Se espera que sus propiedades sean muy similares al oro puro, quizás la adición de átomos de mercurio le confiera un color amarillo más pálido.

Fijándonos en la zona del diagrama rica en mercurio y deficitaria de oro vemos que a temperatura ambiente el mercurio alea muy poca cantidad de oro, entorno a un 2 %. Esto explica porqué en la formación de la amalgama para dorar aumenta la temperatura del mercurio para que acepta mayor cantidad de oro. Theofilus en su tratado comenta que para hacer una buena amalgama con oro, se calienta el mercurio hasta ebullición y luego con ayuda de unas pinzas de hierro se introduce el oro y se agita vigorosamente.

Las conclusiones alcanzadas con este diagrama fueron que los dorados con gran cantidad de mercurio, cerca del 20%, deberían haber sufrido una temperatura entorno a los 350°. Los dorados encontrados con una cantidad de mercurio menor del 6,5% en peso debieron haber sido calentados directamente sobre una llama de fuego pues alcanzaron una temperatura de 950°.

Este razonamiento del proceso de fabricación a alta temperatura se vio corroborado por una única micrografía en sección de entre todos los dorados arqueológicos estudiados. En esta micrografía hay una zona que no ha sufrido corrosión en la interfase dorado-sustrato y se aprecia una zona interpretada como difusión de oro y mercurio (micrografía en electrones retrodispersados). La difusión del oro en el cobre se ve favorecida a temperaturas cercanas a los 900°.

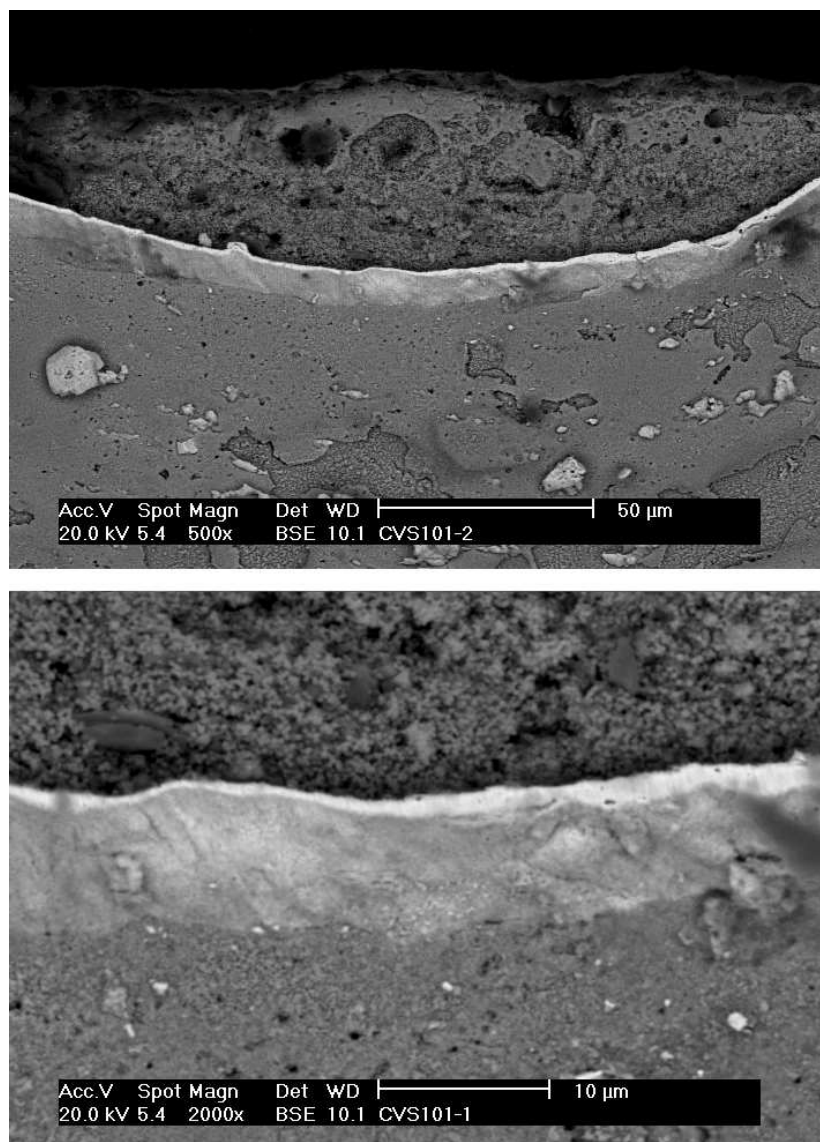


Figura 72. La única zona que se ha obtenido de un dorado por amalgama de mercurio que no presenta corrosión en la interfaz Au:Hg/Cu. La imagen está tomada con electrones retrodispersados y sugiere la difusión del oro en la matriz de mercurio.

Es cierto que en las experimentaciones de simulación subsiguientes se ha conseguido obtener una amalgama con una fase alfa de oro con un porcentaje remanente del 7,84 % en peso de mercurio con tan solo 400°, incluso que a 500° la difracción de rayos X discrimina una fase de Cu-Au que bien se puede asociar a un principio de interdifusión. La cantidad de oro retenida depende de la presión de vapor y del tiempo de permanencia a esa temperatura. El diagrama de fases nos está dando una relación entre la cantidad de mercurio retenido y la temperatura en tiempos muy cortos, pero si dejamos a una temperatura inferior la amalgama durante tiempos prolongados la cantidad de mercurio puede variar. Incluso aunque la presión de vapor sea alta a temperatura ambiente, en periodos de días el mercurio puede sublimarse por sí mismo.

Sobre el mismo objeto donde se obtuvo la muestra metalográfica se realizó un estudio en el acelerador de partículas que comprende análisis PIXE, análisis PIGE y análisis RBS. El espectro RBS permite inspeccionar la variación de concentración elemental según penetramos en la muestra, hasta 10 micras de profundidad y es especialmente para verificar recubrimientos de forma no destructiva. El espectro RBS muestra en su parte derecha una señal alta que corresponde a la integración del oro. Pero no tiene forma de pico sin que presenta una pequeña meseta descendente en su parte superior. Este hecho sucede cuando existe difusión con la matriz. Un espectro RBS común de los demás dorados analizados es el que se muestra a continuación, en el cual la señal del oro es un pico, indicativo de una interfase abrupta.

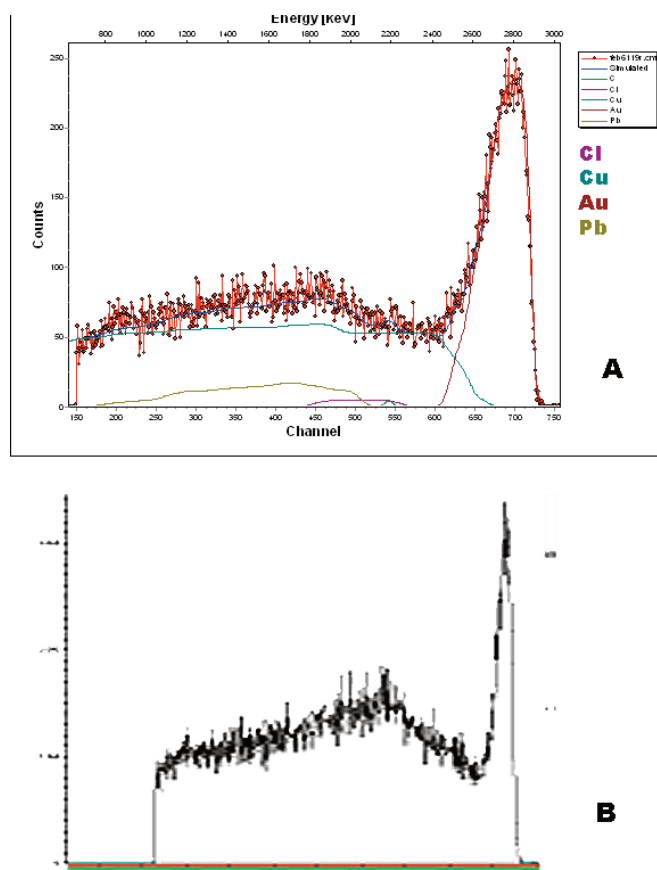


Figura 73. Espectros RBS tomados en la superficie de dos dorados arqueológicos. El espectro A corresponde al mismo objeto en el cual se realizó la metalografía de la figura 72 y sugiere una ligera difusión de Au en el Cu. El espectro B es el tipo de espectro común encontrado en los objetos dorados analizados, en los que la desaparición del oro es abrupta.

Las evidencias de esta pieza tanto de RBS como metalográficas indican que fue dorada a una temperatura superior a 900° para que se produjera la difusión del oro en el cobre. Esta lectura en concordancia con su diagrama de fases.

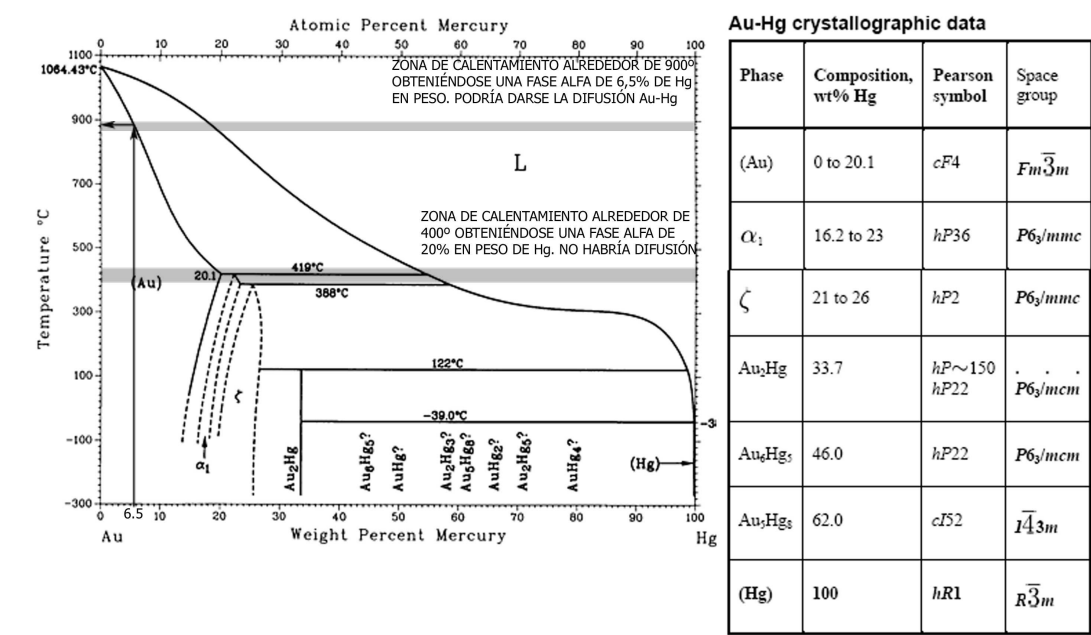


Figura 74. Diagrama de fase Au-Hg. Se marca en la imagen la temperatura teórica alcanzada para obtener un oro alfa con 6,5% de mercurio en peso. Los 900° serían capaces de inducir la difusión de átomos de oro hacia la matriz de cobre. La segunda zona marcada alrededor de 400° muestra el rango en el que se han realizado experimentos de dorado exitosos, que durante un tiempo prolongado en el orden de los minutos se han revelado como un oro alfa capaz de albergar entre 4 y 7 % de mercurio en peso.

3. 9. Implicaciones arqueo-históricas

En este apartado se presentan los análisis realizados al lote de objetos dorados. Con el fin de comparar los resultados, se ha decidido trabajar con el ratio Au:Hg para minimizar errores. Los análisis dentro de un mismo objeto tienen variabilidad, por lo tanto con el fin de comparar objetos, se ha realizado la media aritmética y se ha calculado la desviación estándar; es decir, la dispersión de los datos respecto a su valor medio, como indicador de la fiabilidad del dato.

SEM-EDAX									
Código	Código	Zona	Cu	Au	Ag	Hg	Au:Hg	Media	Des est
Casarrubios	1	S	75,2	2,2	5,6	17	34,2	33,45	8,42951
Casarrubios	2	S	76,9	3,1	5,4	12,7	24,8		
Casarrubios	3	S	84,4	2,8	5,9	6,9	30,1		
Casarrubios	4	S	76	1,7	5,6	14,8	44,7		
CV_01_26_110a	110 1	S	73,8	14	nd	12,2	5,3	6,2833	1,50919
CV_01_26_110a	110 4	S	72,3	9,7	nd	18	7,4		
CV_01_26_110a	110 5	S	66,4	10,1	nd	23,6	6,6		
CV_01_26_110a	110 A	SE	66,9	7,9	nd	25,23	8,5		
CV_01_26_110a	110 B	SE	52,5	11,8	nd	35,75	4,4		
CV_01_26_110a	110 C	SE	62,6	11,3	nd	26,1	5,5		
CV_01_26_64	A4	S	70	18,2	nd	11,7	3,8	3,6	0,28284
V_01_26_64	Lámina	SE	66,4	19,7	nd	13,9	3,4		
CV_02_26_154	S169-1	S	70,1	15,5	2,7	11,7	4,5	4,2	0,26458
CV_02_26_154	S169-2	S	70,3	17,6	nd	12,1	4		
CV_02_26_154	S169-3	S	72	17,5	2,3	8,2	4,1		
CV_03_15_461	Lámina metálica	SE	46,7	13,6	nd	28,7	3,4	3,4	
CV_03_26_208	CV-208 Au1	S	73,2	23,1	nd	3,7	3,16	3,08	0,11314
CV_03_26_208	CV-208 Au4	S	70,2	23,3	nd	36,5	3		
CV_03_26_21	CV21_1	S	71,5	17,9	nd	10,6	4	6,025	1,86257
CV_03_26_21	CV21_3	S	67,9	8,1	nd	24	8,4		
CV_03_26_21	CV21_4	S	80,5	12,5	nd	7	6,4		
CV_03_26_21	CV21_5	S	69,6	13,2	nd	17,3	5,3		
CV_05_15_554	CV-554_1	SE	67,8	17,8	nd	14,4	3,8	6,9227	4,27419
CV_05_15_554	CV-554_2	SE	69,4	19,2	nd	11,4	3,6		
CV_05_15_554	CV-554_5	SE	71,5	19	nd	9,4	3,8		
CV_05_15_554	CV-554_6	SE	67,6	16	nd	16,4	4,2		
CV_05_15_554	CV-554T_1	SET	59,8	11,4	nd	28,7	5,2		
CV_05_15_554	CV-554T_2	SET	63,1	11,7	nd	25,3	5,4		
CV_05_15_554	CV-554T_3	SET	54,8	8	nd	37,2	6,85		
CV_05_15_554	CV-554T_4	SET	65,1	17,9	3,6	13,1	3,6		
CV_05_15_554	Dorado_1	SE	57,1	5,3	2,7	35	10,8		
CV_05_15_554	Dorado_2	SE	61,4	4,2	1,9	32,4	14,6		
CV_05_15_554	Dorado_3	SE	61,4	4,3	1,8	32,5	14,3		
CV_05_33_04b	CV05334-4	S	13,68	1,66		84,66	8,24	5,61	1,7949
CV_05_33_04b	CV05334-2	S	77,19	14,7		8,11	5,25		
CV_05_33_04b	CV05334-3	S	78,18	18,05		3,77	4,33		
CV_05_33_04b	CV05334-1	S	74,94	16,22		8,84	4,62		

SEM-EDAX									
Código	Código	Zona	Cu	Au	Ag	Hg	Au:Hg	Media	Des est
CV_05_33_10	CV-053310_1	S	74,9	16,2	nd	8,8	4,6	5,55	1,74069
CV_05_33_10	CV-053310_2	S	78,2	18,1	nd	3,8	4,3		
CV_05_33_10	CV-053310_3	S	77,2	14,7	nd	8,1	5,2		
CV_05_33_10	CV_053310_4	S	13,7	1,7	nd	84,7	8,1		
CV_05_33_4a	SECYR31-1	S	71,8	16,5	nd	21	4,4	4,25	0,21213
CV_05_33_4a	SECYR31-2	S	74	18,2	nd	18,9	4,1		
CV_05_33_8	CV8-1	S	73,2	15,6	0,8	10,5	4,7	5,68	2,19135
CV_05_33_8	CV8-2.1	S	69,7	14,8	0,8	14	4,7		
CV_05_33_8	CV8-2.2	S	68,9	14,6	0,8	14,6	4,7		
CV_05_33_8	CV8-3	S	71,7	7,5	1,3	7,5	9,6		
CV_05_33_8	CV8-4	S	72,6	15,5	0,8	15,5	4,7		
CV_07_24_95	S154-1	S	50,2	14,7	2,2	32,9	3,4	3,7333	0,28868
CV_07_24_95	S154-2	S	68,6	17,4	0,6	13,4	3,9		
CV_07_24_95	S154-3	S	64,9	16,6	1,8	16,7	3,9		
CV_07_26_561	S145-1	S	72,8	13,2	4	10	5,5	8	2,21133
CV_07_26_561	S145-2	S	73,9	8,4	4	13,7	8,8		
CV_07_26_561	S145-3	S	76,5	7,9	4,2	11,5	9,7		
CV_97_15_220	Botón 1F	S	21	2	0,3	14,6	10,5	10,5	
CV-01_26_24_50	Feb 654	S	85,4	10,6	4,2	0,159	8	8	
CV-97-9-1-47	Trébol 1	S	60,9	4,8	nd	30	12,7	12,05	0,91924
CV-97-9-1-47	Trébol 4	S	51,1	4,5	nd	39,8	11,4		
SECYR 123	4	SE	70,1	15,9	6	3,7	4,4	5,22	0,99096
SECYR 123	5	SE	71,7	14,3	6,8	3,9	5		
SECYR 123	6	SE	71,4	15,4	3,8	6	4,6		
SECYR 123	Dritto foglia 2	S	71,9	13,8	4	10,3	5,2		
SECYR 123	Dritto foglia 3	S	79,2	11,5	6	3,3	6,9		
SECYR 125	1	SE	73,3	16,1	nd	10,6	4,6	4,6	
CV_03_26_1	Leon3E	S	67,1	10	nd	11,1	6,7	9,5	3,9598
CV_03_26_1	León3B	S	53,4	4,4	nd	17,3	12,3		
CV_04_12_53	León 1A	S	77,4	12,3	2,3	8	6,3	5,475	1,39613
CV_04_12_53	León 1B	S	67,6	12,3	6,5	13,6	5,5		
CV_04_12_53	León 1C	S	57,6	16,3	12,2	14	3,5		
CV_04_12_53	León 1D	S	79,1	11,9	3	6,1	6,6		
CV_06_29_279	S74-1	S	70,9	10,7	1,5	16,9	6,6	9,8333	2,83608
CV_06_29_279	S74-2	S	70,7	6,4	1,9	21	11		
CV_06_29_279	S74-3	S	70,2	5,9	2,5	21	11,9		
CV_07_26_263	S150-1	S	73,8	8,5	2,6	15	8,7	9,9667	1,10151

SEM-EDAX									
Código	Código	Zona	Cu	Au	Ag	Hg	Au:Hg	Media	Des est
CV_07_26_263	S150-2	S	72,1	7,1	3,4	17,3	10,5		
CV_07_26_263	S150-3	S	77,9	7,3	3,8	11	10,7		
CV_98_15_2	CV 2A	S	58,1	11,1	1,5	29,4	5,2	4,85	0,49497
CV_98_15_2	CV 2B	S	59,2	13,3	2,7	24,8	4,5		
Valeria_S_4_87a	León 2B	S	74,2	4,5	0,7	11,8	16,5	16,5	
CV_07_24_73	S131-1	S	67,4	13,2	1,1	18,2	5,1	5,95	0,60277
CV_07_24_73	S131-2	S	68,5	11,1	1,5	18,9	6,2		
CV_07_24_73	S131-3	S	68,4	11,4	1,7	18,5	6		
CV_07_24_73	S131-4	S	72,6	11,2	2,1	14,1	6,5		
abderraman	Moneda 1	S	76,5	15,8	7,7	nd	4,8	3,3333	1,2741
abderraman	Moneda 2	S	57,5	22,5	13,1	6,9	2,5		
abderraman	Moneda 3	S	61,4	22,7	12,8	3,1	2,7		
CV_97_15_186	Ajedrez-2p	S	71	16,6	4,8	6,3	4,4	4,7	0,61237
CV_97_15_186	Ajedrez-r	S	59	19,7	6,8	10,8	5,5		
CV_97_15_186	Ajedrez-2b	S	74,9	14,3	6	9,6	5,2		
CV_97_15_186	Ajedrez-3	S	71,3	17,2	4,1	5,3	4,1		
CV_97_15_186	Ajedrez-4	S	72,6	17	5,3	5,2	4,3		
frag. moneda	ALC-1	S	77	16,4	0,8	5,8	4,7	5,7083	0,93937
frag. moneda	ALC-2	S	80,1	12,3	1,7	5,9	6,5		
frag. moneda	ALC-3	S	81,9	12,3	0,9	4,9	6,65		
frag. moneda	ALC-4	S	77,3	17,4	0,8	4,5	4,4		
frag. moneda	ALC-5	S	80,2	13,4	1,2	5,2	6		
frag. moneda	ALC-6	S	74,6	12,5	1,1	4,8	6		
SC3	SC-1	S	71	16,7	3,3	9	4,3	4,275	0,36856
SC3	SC-2	S	75,7	17,5	1,9	5	4,3		
SC3	SC-3	S	65,8	17,4	2,2	14,6	3,8		
SC3	SC-4	S	72,9	15,5	3,3	8,3	4,7		

Tabla VII. Análisis SEM-EDAX de los objetos dorados arqueológicos. Todos los valores se expresan en porcentaje en peso. Zona se refiere al tipo de muestra analizada: S=superficie del objeto, SE=sección muestreada del objeto, SET=sección transversal muestreada del objeto.

Tipo	Código	Ratio Au/Hg medio	Desviación estándar	Afiliación
Hebilla	CV_03_26_1_1346	9,5	4	Cristiano
Placa	CV_97_15_186_394	4,7	0,6	Cristiano
Aplique	CV_07_26_561_45	8	2,2	Cristiano
Aplique	CV_05_33_10_46	5,5	1,7	Cristiano
Hebilla	CV_06_29_279_178	9,8	2,8	Cristiano
Hebilla	CV_04_12_53	5,5	1,4	Cristiano
Aplique	CV_05_33_4_325	5,6	1,8	Cristiano
Aplique	CV-97-9-1-47	12,1	0,9	Cristiano
Aplique	CV_05_15_554_3	6,9	4,3	Cristiano
Aplique	CV_97_15_220_46	10,5	-	Cristiano
Hebilla	CV_07_26_263	10	1,1	Cristiano
Hebilla	CV_98_15_2	4,9	0,5	Cristiano
Aplique	CV_97-23-98-1	5,2	1	Islámico
Hebilla	CV_07_24_73_03	6	0,6	Islámico
Aplique	CV_02_26_154_4	4,2	0,3	islámico
Aplique	CV_01_26_110_69	6,3	1,5	Islámico
moneda	abderraman	3,3	1,3	Islámico
Aplique	CV_03_26_21_09	6	1,9	Islámico
moneda	frag.moneda	5,7	0,9	Islámico
Aplique	CV_07_24_95_98	3,7	0,3	Islámico
Aplique	CV_05_33_8_376	5,7	2,2	Mixto
Aplique	CV_05_33_4_324	4,25	0,2	Mixto
Aplique	Casarrubios	33,5	8,4	Renacimiento
Hebilla	Valeria_S_4_87a	16,5	-	Visigodo

Tabla IX. Tabla resumen de los ratios Au:Hg medidos con SEM-EDAX y su afiliación.

Código	Analisis	Au	Hg	Ag	Espesor	Au:Hg	Media	Des Std
CV_01_26_110b	Fe 6113	81,5	17,5	1,4	2,382	4,65	6,721	3,217
CV_01_26_110b	Fe 6112	83,7	16,1	0,7	-	5,2		
CV_01_26_110b	Barri 14	84,6	13,2	2,2	-	6,4		
CV_01_26_110b	Barri 15	83,7	14,5	1,8	-	5,8		
CV_01_26_110b	Barri 16	93,3	6,7	nd	-	13,9		
CV_01_26_110b	Barri 17	81,9	15,9	2,2	-	5,2		
CV_01_26_110b	Barri 18	82,8	14	3,2	-	5,9		
CV_03_26_208	CV0326208 pto1	83,8	15,9	0,2	-	5,3	4,95	0,495
CV_03_26_208	CV-0326208 pto2	81,3	17,8	1,2	-	4,6		
CV_03_26_21	04a2907a	88	11,8	0,3	-	7,5	6,1	1,353
CV_03_26_21	04a2907b	82,4	17,2	0,5	-	4,8		
CV_03_26_21	04a2907c	85,7	14,2	0,2	-	6		
CV_05_15_554	1	87	10,6	2,2	-	8,2	9,4	1,697
CV_05_15_554	4	90,1	8,5	0,8	-	10,6		
SC-1	Barri 4	83	14,6	2,4	-	5,7	5,467	0,404
SC-1	Barri 5	81,8	16,2	2	-	5		
SC-1	Barri 6	81	14,2	4,8	-	5,7		
CV_01_26_110_68	Feb 649 pto1	89,1	9,4	0,6	0,334	9,5	7,05	2,275
CV_01_26_110_68	Feb 651 pto3	85,5	11,8	3,3	0,312	7,2		
CV_01_26_110_68	Feb650	60,6	15,2	3,5		4		
CV_01_26_110_68	Feb 649 pto1B	85,2	11,3	4,8	-	7,5		
CV_03_26_1	Barri 27	75,7	14,9	9,5	-	5,1	10,3	7,354
CV_03_26_1	Barri 28	91,5	5,9	2,61	-	15,5		
CV_04_12_53	Barri 09	56,3	24,4	15,6	2,85	2,3	7,983	4,687
CV_04_12_53	Barri 10	83,9	15,2	0,8	3,65	5,5		
CV_04_12_53	Barri 11	82	16,6	1,4	-	4,9		
CV_04_12_53	Fe6102	91	8,7	0,6	3,74	10,5		
CV_04_12_53	Fe6103	89	5,8	7	1,73	15,3		
CV_04_12_53	Fe6104	89	9,5	3	3,98	9,4		
CV_06_29_450	1	87	13	nd	-	6,7	7,8	1,042
CV_06_29_450	2	90	10	nd	-	9		
CV_06_29_450	A	13	1,8	nd	-	7,2		
CV_06_29_450	B	33	4	nd	-	8,3		
CV_98_15_2	Barri 24	60,7	6,2	7	-	9,8	7,225	2,063
CV_98_15_2	Barri 25	78,6	10,1	3,06	-	7,8		
CV_98_15_2	Fe 6108 pto1	78	15,5	13	0,288	5		
CV_98_15_2	Fe 6111 pto2	83	13,1	6	0,284	6,3		
abderraman	Fe 6124 pto3	33,6	12,3	54,1	2,19	2,7	2,35	0,495

Código	Análisis	Au	Hg	Ag	espesor	Au:Hg	Media	Des Std
abderraman	Fe 6125 pto4	33,4	16,5	50,2	2,88	2		

Tabla X. Análisis PIXE de los objetos dorados arqueológicos. Todos los porcentajes se dan en peso. Todas las medidas fueron tomadas en la superficie del objeto.

Tipo	Código	Ratio Au/Hg medio	Desviación estándar	Afiliación
Hebilla	CV_03_26_1_1346	10,3	7,3	Cristiano
Hebilla	CV_04_12_53	7,98	4,68	Cristiano
Aplique	CV_05_15_554_3	9,4	1,69	Cristiano
Aplique	CV_06_29_450	7,8	1,02	Cristiano
Aplique	cc05	6,51	0,76	Cristiano
Hebilla	CV_98_15_2	7,22	2,06	Cristiano
Aplique	CV_01_26_110_69	6,72	3,21	Islámico
Aplique	CV_01_26_110_68	7,05	2,27	Islamico
moneda	abderraman	2,35	0,49	Islámico
Aplique	CV_03_26_21_09	6,1	1,35	Islámico
Aplique	CV_03_26_208	4,95	0,49	Dudoso

Tabla XI. Tabla resumen de los ratios Au:Hg medidos con PIXE y su afiliación.

La representación de los ratios de los objetos de Calatrava la Vieja muestra un rango que comprende desde 3 hasta 12. Son datos homogéneos y recorren este rango de forma creciente, sin observarse una preferencia en algún ratio determinado. Contrasta en gran medida con el bajo valor de la moneda falsificada de Abderramán (ratio 2) que posiblemente fuera acuñada en Córdoba y pertenece al mismo periodo. También se ven diferencias con los altos valores encontrados para el objeto de decoración mueble de Casarrubios de época Renacentista (siglo XV) que posee un ratio de 35 y la hebilla visigoda o Alto Medieval encontrada en Valeria (Cuenca) que posee un ratio de 17.

Estos datos sitúan al conjunto de dorados de Calatrava como pertenecientes a un centro de producción propia, diferenciados por su ratio Au:Hg, que se distingue de los objetos fabricados en otros lugares de la Península Ibérica. Siempre viendo esta conclusión con el escaso número de análisis de contraste de dorados y por tanto sensible a cambios en futuras investigaciones.

Los análisis realizado por técnicas IBA aportan un ratio Au:Hg ligeramente superior a los obtenidos por SEM, pero con la misma tendencia.

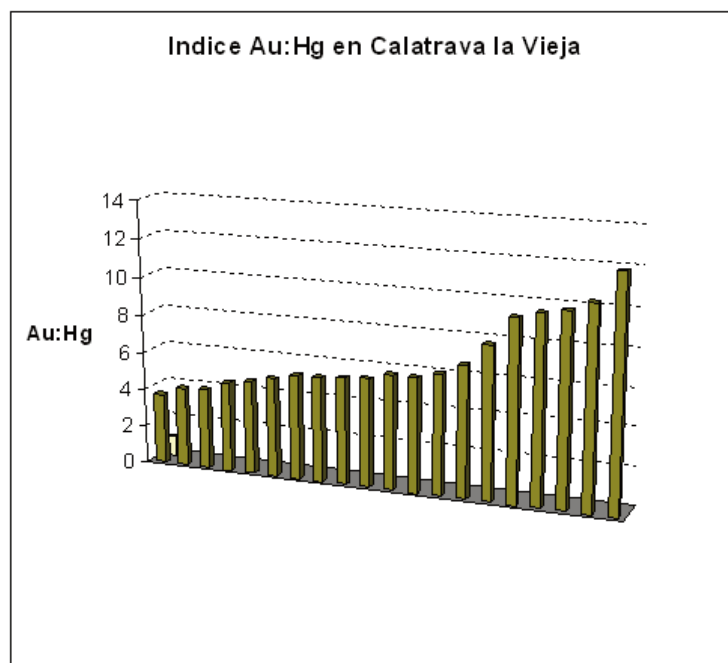


Figura 75. La gráfica muestra la media aritmética de la relación Au:Hg obtenidos por SEM-EDAX para cada objeto de Calatrava la Vieja. Están ordenados en forma creciente y se observa un aumento progresivo (disminución de la cantidad de Hg) durante el periodo de ocupación de la ciudad fortaleza.

Con la información suministrada por el arqueólogo Manuel Retuerce a cerca del contexto arqueológico donde se encontraron los objetos, se han clasificado los dorados como de época Almohade, principalmente siglos X y XI y época cristiana, siglos XII-XIV. La representación de los ratios con esta

división muestra una tendencia a tener ratios más altos (>6) en los objetos cristianos, mientras que los objetos asignados de época islámica o almohade presentan ratios más bajos (<5). Siendo el rango entre 5 y 6 donde coexisten objetos de ambos periodos.

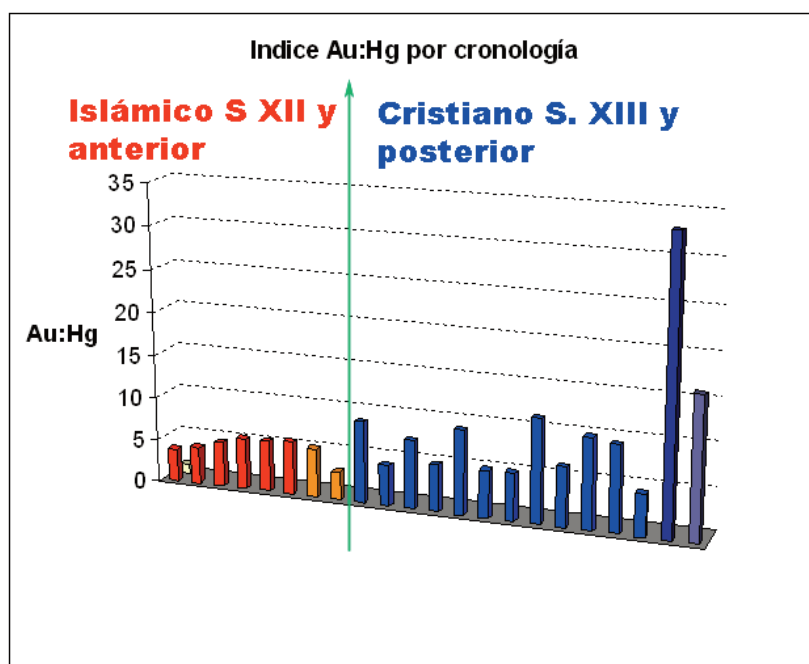


Figura 76. La gráfica muestra la media aritmética de la relación Au:Hg obtenida para cada objeto dorado estudiado. Se hace una distinción según las cronologías obtenidas por los estratos arqueológicos y las tipologías. Se distingue un primer grupo ascrito al mundo islámico con valores de Hg altos (Calatrava la Vieja y Córdoba) mientras que el mundo cristiano presenta valores de Hg bajos (Calatrava la Vieja, Casarrubios y Valeria).

Nos encontramos ante una tendencia que se puede explicar de dos formas. El ratio Au:Hg es un indicador del color del dorado, el cual está expresando diferencias en el gusto estético entre el mundo cristiano y el mundo árabe. O bien se produce un paulatino cambio en el trabajo de los artesanos. En esta segunda hipótesis hay que destacar que el cambio no es muy acusado y se trata de una evolución del procedimiento a lo largo de los años, ya que no se han encontrado otros rasgos de mejoría o cambio en los análisis morfológicos ni en el estado de conservación de los dorados.

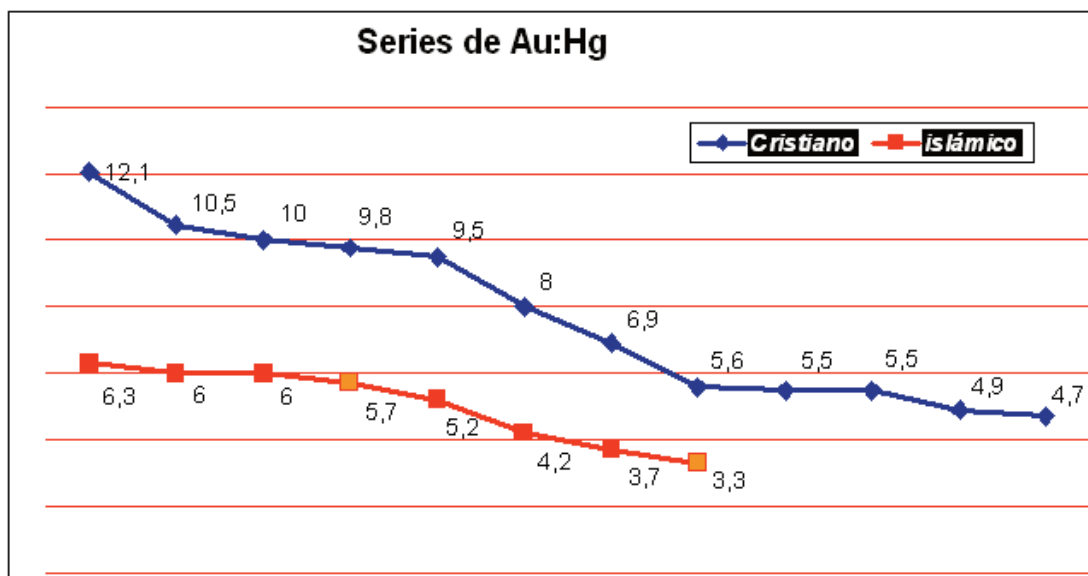


Figura 77. La gráfica muestra la media aritmética de los índices Au:Hg obtenidos por SEM-EDAX para cada objeto dorado. Se han ordenado dos series, los objetos asignados al mundo islámico (**Calatrava la vieja** y **Córdoba**) y los objetos asignados al mundo cristiano (**Calatrava la Vieja**). Se aprecia que la tendencia de ambas series es distinta, si bien existe un grupo de objetos cristiano (valor Au:Hg bajo, 5,6-4,7) que puede entrar en la tendencia del mundo islámico.

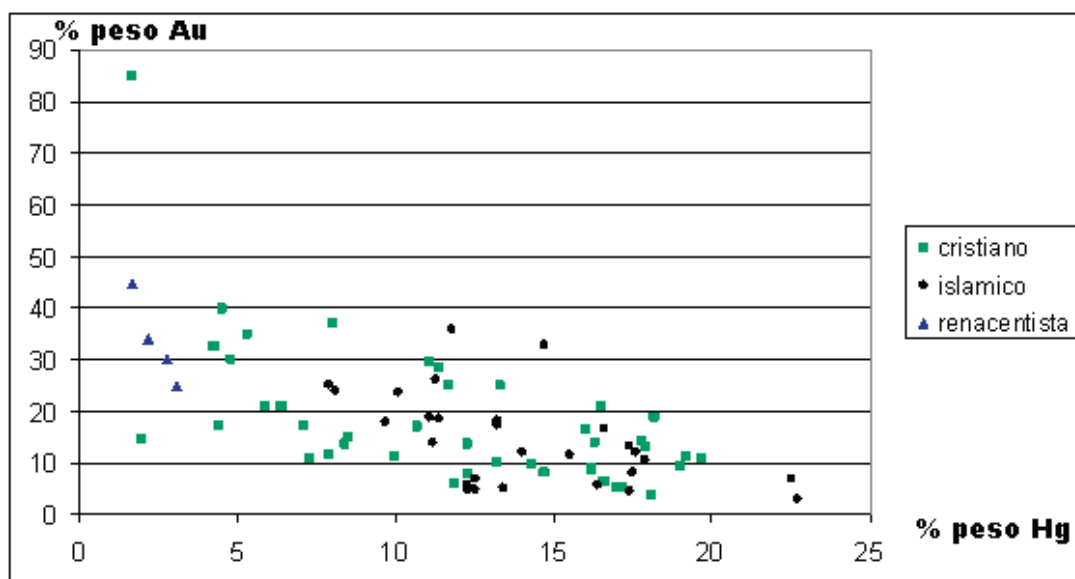


Figura 78. Gráfica de dispersión de todas las medidas obtenidas por SEM-EDAX. Se puede observar una tendencia de desplazamiento hacia valores más altos de mercurio y menores de oro en el mundo islámico.

La información obtenida por métodos IBA (PIXE) ofrece la misma tendencia que la obtenida por EDAX, pero los valores obtenidos del ratio Au:Hg son mayores. Encontrándose la transición entre época islámica y cristiana en un índice de 7,5. No hay tantos objetos analizados como en EDAX, por lo tanto la lectura de los datos es más sesgada. La representación del índice Au:Hg sería la siguiente

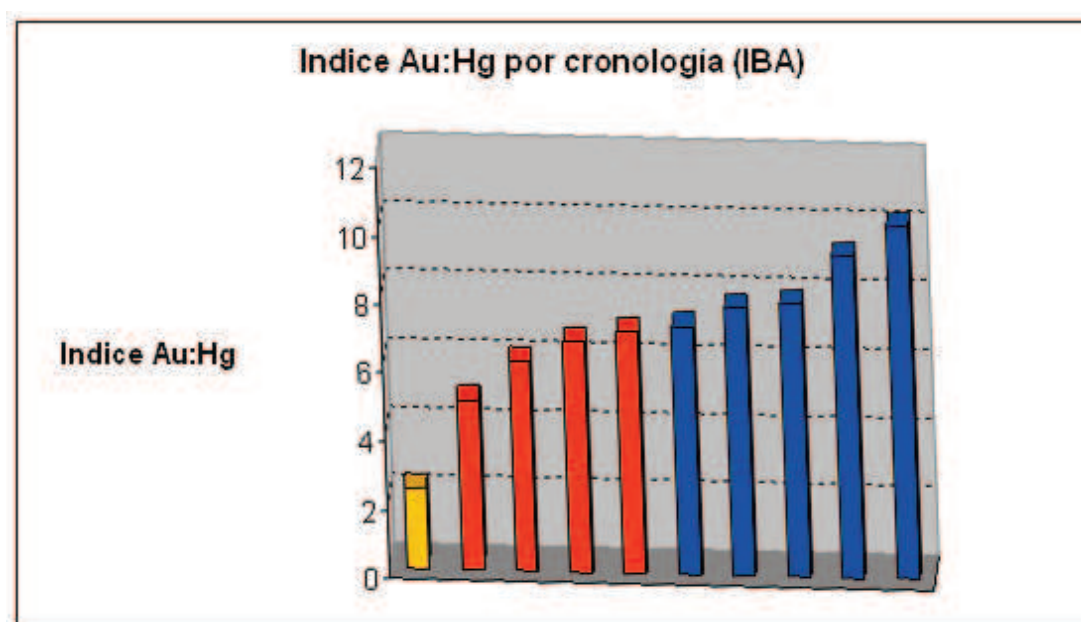


Figura 79. Gráfica mostrando los valores de la media aritmética de los índices Au:Hg medidos con PIXE y separados cronológicamente. Mundo islámico (Córdoba y Calatrava la Vieja); mundo cristiano (Calatrava la Vieja). Los valores del índice Au:Hg son mayores respecto a los encontrados con SEM-EDAX pero siguen la misma tendencia.

3.10 Otra técnica decorativa en los objetos dorados de Calatrava: El esmaltado

Se ha encontrado que ciertos objetos dorados van acompañados de la técnica de esmaltado para su decoración. Por lo tanto se ha hecho necesario realizar el estudio de tecnología y análisis de este tipo de decoración.

El esmaltado es la aplicación de un recubrimiento de vidrio coloreado sobre la superficie metálica. Existen diferentes técnicas para esmaltar pero todas las decoraciones que se han encontrado en el yacimiento medieval están realizadas por la técnica conocida como Cloisonné, técnica frecuentemente empleada en la Edad Media. En ésta la materia prima eran bloques de vidrio con las propiedades y color deseado. Los bloques se preparaban y se comerciaba con ellos por lo tanto no es necesario que la materia prima utilizada fueran minerales de la zona circundante del yacimiento. Según Theofilus el objeto de cobre a vidriar tendría una caja en su superficie que se rellenaba con estas partículas o frita de vidrio. Después se deposita el objeto en una placa de hierro con un mango corto. La placa con el objeto se cubría con una segunda pieza de hierro con la forma de un cuenco invertido que poseía pequeños agujeros. Estos agujeros son más estrechos en su parte exterior y más anchos en la pared interior, cuya función era permitir la salida de gases y prevenir que las cenizas o partículas entraran en contacto con el objeto. Todo el conjunto se cubría de carbón y se quemaba vivamente. Después de media hora si a través de los agujeros se veía que desprendía un

color rojo se retiraba la placa de hierro del carbón y se esperaba a que se enfriara lentamente. Para obtener una capa homogénea se repetía el proceso varias veces hasta que el vidriado quedara enrasado con la superficie del cajeado de la pieza metálica.

Del texto de Theofilus desprendemos que no se requiere un horno para realizar la decoración de esmaltado. Este dato está en concordancia con las conclusiones obtenidas para los dorados, que tampoco necesitan de un horno. Seguramente en los vidriados la temperatura necesaria no sería muy elevada por dos razones. Se parte de un polvo fino o frita, con lo cual no hay inercia de temperatura por el espesor del vidriado y además no es necesario obtener el punto de fusión sino que el vidriado se produce cuando se llega al punto de transición vítrea, momento en el que empieza a ablandarse y a disminuir su densidad y viscosidad suficiente para que puedan coalescer las partículas y fundirse entre ellas.

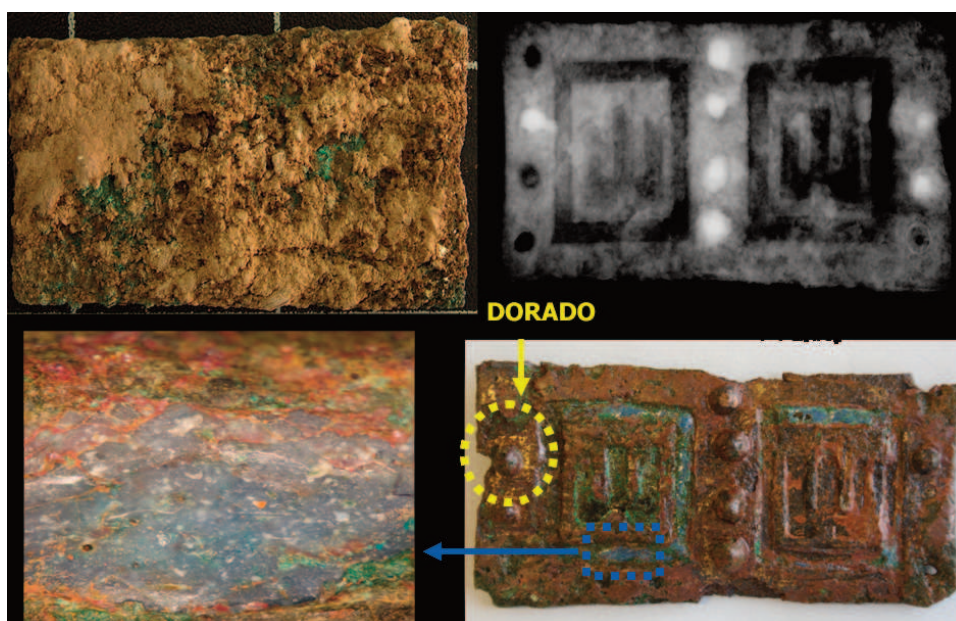


Figura 80. Imagen de una placa de cinturón dorada, esmaltada en azul (Hebilla 1). El motivo de decoración son dos castillos.

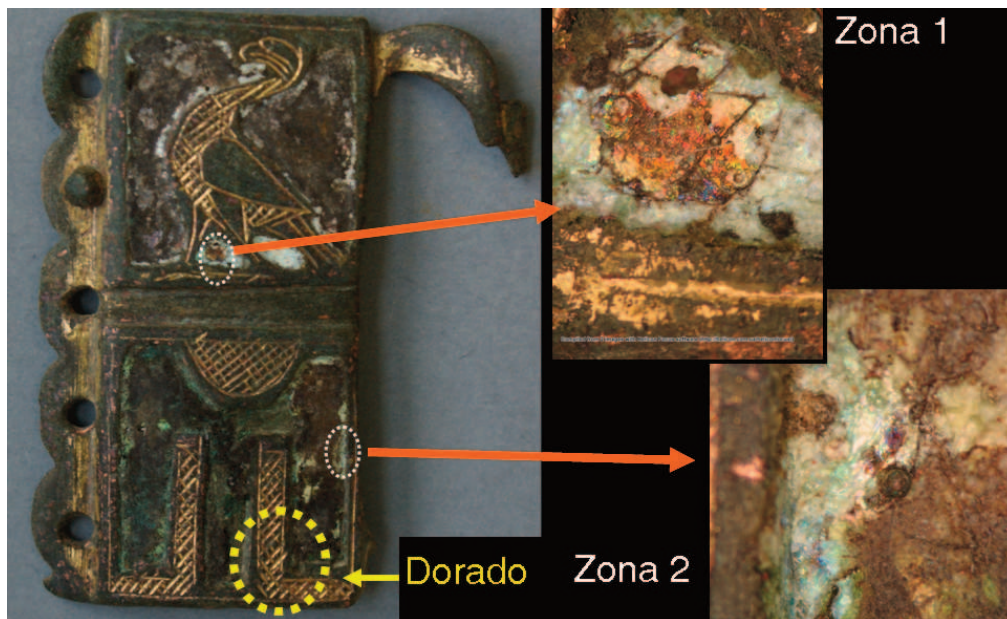


Figura 81. Imagen de una placa de cinturón dorada y esmaltada (Hebilla 2). El motivo de decoración es una garza y en la parte inferior podría ser dos torres doradas con un fondo de esmalte perdido por la corrosión.

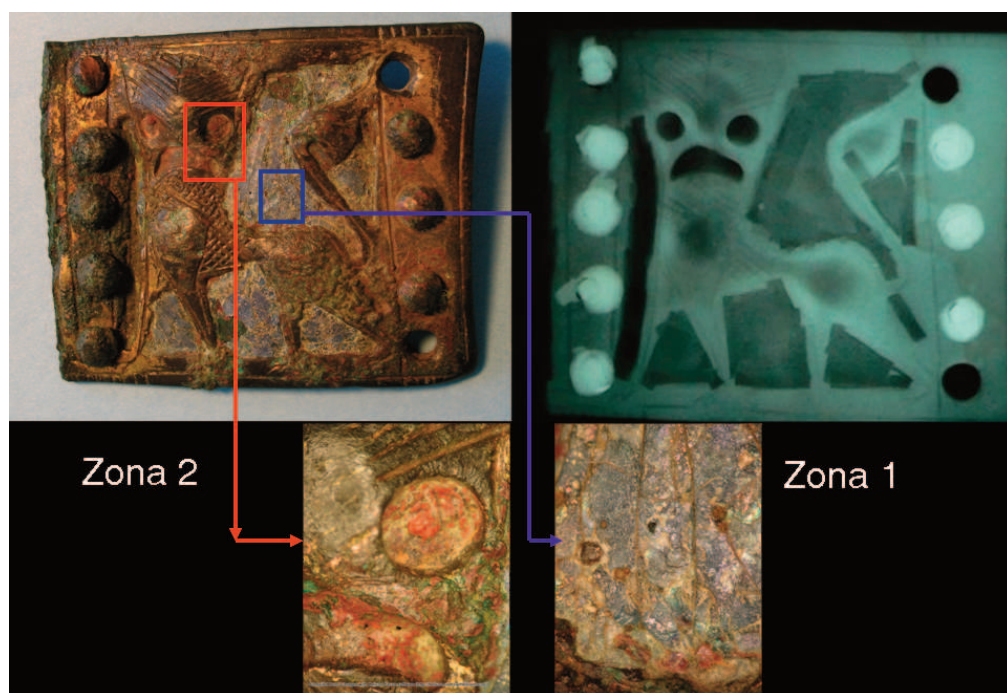


Figura 82. Imagen de una placa de cinturón dorada y esmaltada en rojo y azul (Hebilla 3). El motivo decorativo es un león.

Asignado		Hebilla-1	Hebilla-2	Hebilla-2	Hebilla-3	Hebilla-3
		Zona 1	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2
	Elemento	Azul	Indet.	indet.	Azul	Rojo
Vidrio	Al	1.9 - 3.4	3.7 - 4.5	4.7 - 5.3	4.7 - 5.2	3.59
Vidrio	Si	30 - 50	39.5 - 40.5	43.1 - 61.2	36.5 - 44.4	36.2
Vidrio	K	1.1 - 1.8	1.2 - 1.6	1.1 - 1.9	2.4 - 3.6	1.6
Vidrio	Ca	3.1 - 5.1	5.9 - 6.6	6.9 - 7.5	4.2 - 5.4	5.7
Vidrio	Na	7.8 - 8.8	nd	nd	0 - 7.9	nd
Vidrio	Mg	2.7 - 4.5	0 - 1.2	0 - 1.4	1.4 - 2.2	1.3
Vidrio	Pb	8.1 - 13.1	17.6 - 25.5	nd	12.1 - 17.2	nd
Vidrio	Sn	4.7 - 7.4	9.3 - 13	nd	7.7 - 10	nd
Color	Fe	1.4 - 2.6	2.3 - 3.2	nd	1.4 - 2.4	7.3
Color	Cu	6.6 - 26.2	2.9 - 5.6	12.3 - 13.4	5.3 - 10.4	38.5
Color	Mn	0.6 - 0.8	0 - 4.12	8.4 - 10.3	nd	nd
Corrosion	P	0 - 0.3	0.8 - 2.7	0 - 1.6	0 - 0.8	0.6
Corrosion	Cl	1.3 - 5.8	0 - 0.5	0 - 0.7	3.1 - 7.7	4
Corrosion	S	1.1 - 1.6	nd	nd	1 - 1.6	1

Tabla XII. Análisis de los esmaltados de las hebillas 1 a 3. Los datos se dan como un rango de los porcentajes en peso encontrado en los análisis SEM-EDAX realizados en distintas zonas del mismo esmaltado.

Componentes principales del vidrio: Na, Al, Si y Pb. Estos constituyentes junto con el oxígeno forman la red cristalina desordenada de largo alcance pero con orden a corto alcance.

Los análisis SEM-EDAX identificaron los elementos constituyentes del vidriado: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Sn, Pb. Se deduce que algunos son componentes del vidrio y otros son impurezas del suelo de enterramiento y productos de corrosión. Se clasifican de la siguiente manera:

Los siguientes componentes confieren al vidriado ciertas propiedades: K, Ca, Na, Mg, Pb, Sn. Todos ellos bajan el punto de fusión y también la transición vítrea. La concentración de estos iones es bastante alta, lo cual es coherente con los textos tecnológicos de la época y con la sospecha de que no se utilizaba horno para la decoración. La hebilla 2 y hebilla 3 presentan dos tipos diferentes de vidriado en el mismo objeto que llamaremos zona 1 y zona 2. En ambas hebillas, el vidriado de la zona 1 tiene un punto de fusión más bajo que el vidriado de la zona 2 por tener una alta concentración de Pb, Sn, Ca y Na. A la luz de estos resultados se propone una cadena tecnológica de dos pasos. El primer paso consiste en aplicar el vidriado en la zona 2 (con un mayor punto de fusión) el cual requiere temperatura alta en su fabricación. El segundo paso es el esmaltado de la zona 1 con un vidriado con punto de fusión más bajo que se realiza a una temperatura más baja, por lo que el primer esmaltado no se ve afectado.

El Na confiere fuerza al esmalte. Es interesante remarcar que los dos esmaltes de la hebilla 2 están completamente degradados y prácticamente perdidos. Los análisis de ambos muestran una falta de sodio en su composición. El sodio podría haberse perdido como consecuencia de un intercambio iónico con el suelo circundante durante el proceso de corrosión y como consecuencia de la pérdida de sodio también se perdió la integridad estructural del esmalte. Otra hipótesis es que la frita elegida para el esmaltado no fuera rica en sodio. Debido a este error de elección del material el esmalte no se ha conservado en las condiciones del enterramiento.

El Mg confiere a la superficie del esmaltado una textura suave, propiedad muy deseable en elementos decorativos y el Sn confiere opacidad al esmalte, otra propiedad deseable para decorar metal ya que el sustrato base no se debe ver.

Iones responsables del color: Fe, Cu y Mn. El equilibrio entre Fe^{2+} y Fe^{3+} determina el color desde amarillo hasta verde. El color rojo es determinado por los iones cobre en su forma Cu^{+} mientras que los iones Mn están relacionados con el violeta/púrpura en sus diversos estados de oxidación. Considerando la concentración de estos elementos, no se ha podido encontrar un patrón o una correlación con un cierto rango de concentración y el color de los vidriados. La concentración de iones hierro puede proceder de la contaminación del suelo del enterramiento y la concentración de cobre puede estar falseada por la corrosión del propio objeto de cobre que cubría

completamente la decoración. Los objetos fueron restaurados mecánicamente con ayuda de un bisturí antes del análisis, pero pequeñas cantidades de corrosión y contaminación del suelo están siempre presentes en la superficies analizadas.

A pesar de que el SEM-EDAX ha proporcionado información suficiente para comprender la composición del esmaltado y su tecnología ha fallado para dar información sobre el elemento responsable del color. Muy probablemente el esmaltado rojo esté relacionado con la concentración de ión cobre.

3.10.1 Esmaltados azules

Para obtener más información sobre los vidriados azules de la hebilla 1 y 3 se analizaron con la técnica PIXE. La composición encontrada fue similar a la obtenida con el SEM-EDAX. Pero se detectaron concentraciones bajas de cobalto, 0,35% en peso para la hebilla 1 y 0,06% en peso para la hebilla 3. El cobalto es el responsable del color azul en estos esmaltados. Las fuentes de materia prima de cobalto no son comunes en la Península Ibérica, por lo tanto es razonable pensar que el vidrio de cobalto ha sido importado. Las dos regiones en las que se tiene constancia de aprovisionamiento de este mineral en la Antigüedad son el Próximo Oriente y Alemania, concretamente la región de Sajonia.

Finalmente para confirmar los resultados, los vidriados fueron analizados por el equipo de campo de fluorescencia de rayos X, ver capítulo IV para más

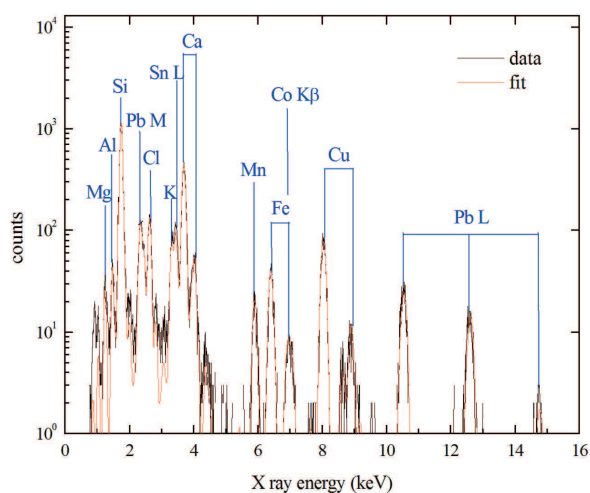


Figura 83. Análisis PIXE de los componentes encontrados en el esmalte azul de la hebilla 3. Destaca el elemento cobalto que no se encontró con el SEM-EDAX.

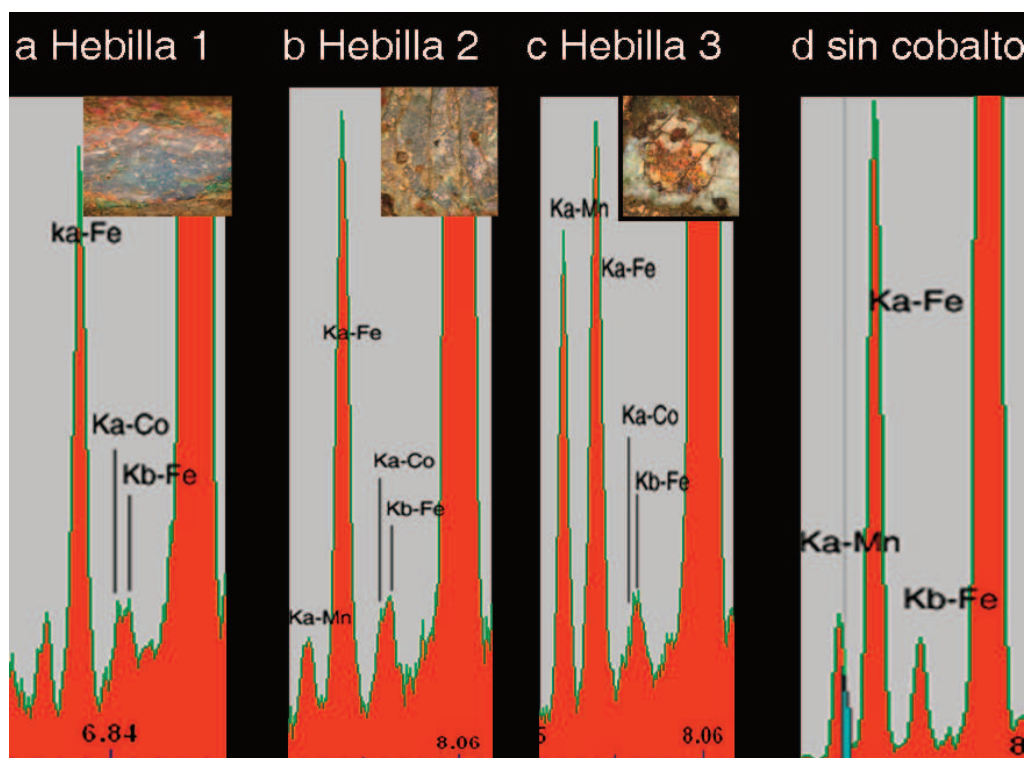


Figura 84. Análisis FRX de los esmaltes azules de las tres hebillas. El cuarto espectro es de un vidriado rojo sin presencia de cobalto.

información sobre este equipo. El espectro muestra la región de la señal de cobalto. La señal K-alfa1 del cobalto se encuentra solapada con la señal KB1 del hierro, pero a pesar de esto el equipo tiene suficiente resolución para distinguir dos señales o picos.

De este estudio sobre vidriados se desprende que el PIXE y el XRF poseen un mejor límite de detección que el SEM-EDAX (10ppm para el PIXE y XRF comparado con 1000 ppm para el EDAX), pero también como un factor menor influye la profundidad de penetración de los haces. El haz de electrones no posee la suficiente penetración para atravesar la capa de corrosión del vidriado en la cual el cobalto se ha perdido, por lo tanto no se ha detectado con el microscopio electrónico. Los haces de protones tienen una penetración mayor y por lo tanto pueden llegar a analizar el vidriado. El principio de mínima intervención en los objetos de Patrimonio Cultural restringe la toma de muestras, ya que si se hubiera podido tomar una sección o un fragmento del vidriado roto se hubiera podido analizar el cobalto con el SEM-EDAX. Por lo tanto el PIXE se ha revelado como una técnica sin toma de muestra, no destructiva y muy deseable para solucionar problemas en objetos de Patrimonio Cultural. Su alto costo la inhabilita para estudios sistemáticos en grandes lotes de piezas y la relega a cuando tenemos algún problema que los métodos rápidos y baratos como la microscopía no llega a solucionar.

BLOQUE II: INSTRUMENTACIÓN

CAPÍTULO 4: INSTRUMENTACIÓN DE ANÁLISIS: FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Resumen.

Este capítulo trata sobre una técnica de análisis que cuenta con varios años de experiencia en el campo de la arqueometría. Se tratará la problemática de adaptar un equipo para que sea portátil y poder realizar medidas en campo. También se expondrá la experiencia adquirida en el equipo para medir distintas aleaciones y dorados arqueológicos. Por último se propone un método para conocer el espesor del dorado con un equipo de bajo coste. Este método posee sus limitaciones y está basado en ciertas aproximaciones que impiden una gran exactitud en la medida de espesor, pero es suficiente para obtener datos de una forma rápida, no destructiva y económica.

4.1 Fluorescencia de rayos X

Durante más de medio siglo se ha trabajado con el fenómeno de fluorescencia en el rango de los rayos X para obtener información acerca de la naturaleza de la materia. Esta técnica permite obtener información sin necesidad de toma de muestra y sin dañar la superficie del material estudiado, estas características la convierten en un candidato perfecto para el estudio de Bienes Culturales. La información más inmediata que se obtiene en un análisis de este tipo es la composición del objeto. Procesando los datos mediante patrones se consigue la cuantificación de dichos elementos.

Este tipo de datos son interesantes, pues existe un número de análisis de objetos de procedencia arqueológica obtenidos por esta técnica, con lo cual tenemos un historial de información con la que comparar los resultados para intentar clasificar tanto temporalmente como espacialmente, la procedencia del objeto. En especial hay que remarcar el trabajo realizado dentro del proyecto Metalurgia de la Península, llevado a cabo por el grupo de Investigación del CSIC y el Museo Arqueológico Nacional con el fin de caracterizar mediante FRX todo el periodo Calcolítico de la Península (121).

La FRX se ha utilizado en numerosos estudios de Patrimonio, de entre los cuales se destaca como una herramienta imprescindible en el campo de la caracterización de pigmentos inorgánicos, debido a que el responsable del color es un metal. Los trabajos del grupo de arqueometría de la Universidad

Politécnica de Valencia son un buen ejemplo de esta aplicación (122).

Las limitaciones de la FRX consisten en que es un análisis de tipo superficial que estará supeditado a la penetración de los rayos X en el material, y en la capacidad de trasladar el instrumento o la portabilidad. Por este motivo este capítulo trata de las bondades y limitaciones encontradas durante la puesta a punto de un equipo portátil de bajo costo.

Posee numerosas ventajas como la rapidez de análisis, la ausencia de preparación de muestra o que son pocos los elementos que no poseen fluorescencia en la región de los rayos X. Por lo general los elementos ligeros ($n < 10$) no darán una señal suficientemente clara, pero esto no es importante en el caso del análisis de metales arqueológicos.

El fenómeno de fluorescencia consiste en la capacidad que posee la radiación ionizante para interactuar con la materia. Cuando se irradia un objeto con radiación X, los electrones de las capas internas se excitan dejando un hueco en los orbitales internos. Durante la relajación de los electrones de capas externas para rellenar esa vacante, la materia emite radiación ($h\nu$) en el rango de los rayos X, cuya energía es característica de la naturaleza de la materia irradiada. En concreto la energía emitida es la diferencia entre la energía del nivel excitado y el nivel donde se produjo la vacante electrónica. Este fenómeno de absorción de energía y posterior emisión es llamado fluorescencia y se caracteriza por ocurrir en periodos de tiempo muy cortos

(10^{-8} s). Si el fenómeno de absorción y emisión se diera en tiempos largos (10^{-3} s) estaríamos ante el fenómeno de fosforescencia. Ambos fenómenos se bautizaron así por haber sido encontrados en átomos de flúor y fósforo respectivamente. Basado en este fenómeno, como la estructura atómica de cada metal es única y por tanto sus niveles energéticos, la energía fluosforescida por un átomo metálico va a ser una marca característica de la identidad de dicho átomo. En una aleación irradiada todos los átomos iluminados fluorescerán dando lugar a una señal característica de la aleación y la intensidad de las señales estará en directa relación con la concentración de los elementos que componen el material.

Según la teoría el espectro obtenido nos dará información de todos los elementos, pero la instrumentación es la encargada de poner ciertas limitaciones a esta técnica. La instrumentación se compone de:

- Generador o fuente de rayos X
- Colimador y filtros
- Muestra
- Un detector de rayos X
- Procesador digital de pulsos
- Un software para tratar y procesar los espectros

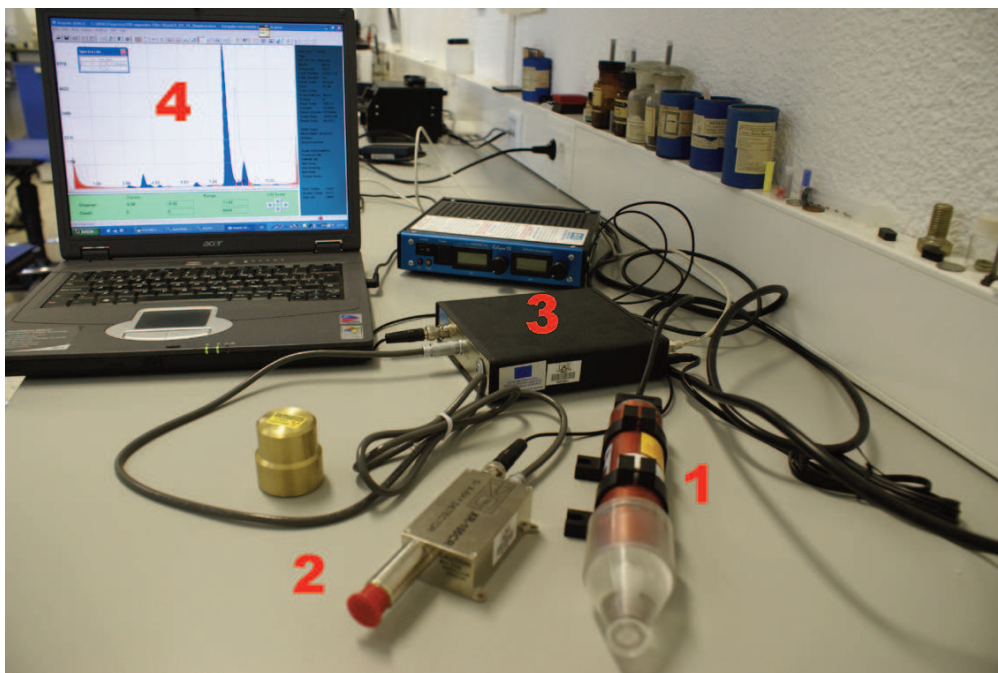


Figura 85. Componentes del instrumento portátil de fluorescencia de rayos X. 1-Tubo generador de rayos X; 2-Detector Si-PIN; 3-Procesador digital de pulsos; 4- Software en portátil.

A continuación se enumerarán y se comentarán los elementos necesarios para el montaje de un equipo de rayos X portátil de bajo coste.

4.1.1 Fuente de rayos X

Existen dos tipos de fuentes para generar rayos X. La primera es la utilización de un isótopo inestable que emita radiación γ . La gran ventaja de este tipo de fuentes es que se obtiene radiación muy dura o de alta energía, esto permite excitar gran número de capas internas de la muestra obteniendo un número mayor de señales características por cada elemento. La gran desventaja es que el isótopo está emitiendo siempre radiación muy ionizante hasta la extinción de la fuente. Por lo tanto las medidas de seguridad deben ser muy estrictas y es necesario reemplazar la fuente según su tiempo de vida media.

Para un equipo portátil una opción más interesante que la tenencia de un isótopo es la utilización de un tubo de generación de rayos X. Este tipo de tubos son ampollas al vacío o bien con un gas inerte que alojan en su interior un filamento, un cátodo y un ánodo, también llamado anticátodo o target. Al pasar corriente a través del filamento se genera un haz de electrones en el cátodo que es acelerado debido a la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo. Los electrones acelerados son forzados a chocar con el ánodo o target que es un metal. La colisión de los electrones acelerados con el metal genera la radiación X que saldrá a través de una ventana de berilio en el extremo del tubo o ampolla. Por tanto, obtendremos rayos X de distintas características según sea la excitación del filamento, el metal del que está compuesto el target y el grosor y tamaño de la ventana de berilio.

La radiación generada corresponde a la brusca deceleración (energía cinética) de los electrones al chocar con un metal, por lo tanto la forma del espectro que estamos generando corresponde con una curva continua, debido a que la energía cinética no está cuantizada y que posee un máximo dependiendo del número de electrones que se frenan con cierta velocidad. Esta forma espectral tiene el nombre de radiación de frenado. Además, el material del target también sufre un fenómeno de fluorescencia, por lo tanto el espectro de radiación de frenado tendrá unos picos correspondientes a las transiciones electrónicas características del material del propio target.

Esta radiación X es con la que vamos a iluminar la muestra para obtener

información de ella, por lo tanto debemos conocerla bien y saber que la máxima energía que obtengamos será la máxima energía con la que podamos excitar nuestra muestra. Por lo tanto si obtenemos una radiación de 30 KeV en el tubo no podremos ver transiciones electrónicas de nuestra muestra que se den a una energía mayor de 30 KeV.

Además en la región energética en la que cae el máximo de la curva de frenado va a producir una mayor probabilidad de excitación de los átomos que posea la muestra, cuyas transiciones permitidas caigan en esa región; por lo tanto, si se quiere cuantificar la concentración de ese elemento podemos estar sobrevalorando el valor real. Este tema se tratará en más profundidad en el apartado de calibración del instrumento.

Por último y más importante a la hora de escoger un tubo dentro de los modelos comerciales que existen en el mercado, debemos tener muy en cuenta que las señales características del material del target van a sobreimprimirse en cualquier espectro generado por la iluminación de la muestra con ese tubo. Por tanto es necesario elegir un tubo con un target compuesto de un material cuyas líneas de emisión no vayan a interferir en las regiones que queramos observar y el target no puede ser un elemento que sea de interés para el análisis que se vaya a realizar, ya que tendremos en todos los espectros una señal positiva. En caso de que la muestra irradiada también posea una cantidad del elemento del que está compuesto el target obtendremos una señal que es la suma de las cuentas obtenidas por la

generación de los rayos X en el tubo y las cuentas obtenidas por la fluorescencia con la muestra.

Otro aspecto a tener en cuenta para elegir el tubo debe ser su peso y volumen. Para una instrumentación portátil deben ser valores bajos.

En base a todo esto se eligió un tubo capaz de llegar a 30 KeV, energía suficiente para obtener una ventana de observación de las transiciones energéticas más bajas. Esto conlleva ciertas limitaciones ya que las transiciones L de varios elementos como Sb y As están en una región muy próximas entre sí. Aunque la limitación para resolver las líneas va a depender realmente del detector, cuando elegimos un tubo de estas características de baja energía estamos limitando poder resolver los elementos en las transiciones de capas más energéticas como las K donde se dan las transiciones en regiones más separadas entre sí. De todas formas la ventaja de trabajar con rayos blandos o de baja energía va a jugar a nuestro favor a la hora de trabajar en campo y limitar las zonas de seguridad. También en la reducción del peso y volumen del tubo para tener un instrumento más fácilmente transportable. Esto es una decisión de compromiso que se debe evaluar para adquirir y diseñar el equipo. En nuestro caso se ha optado por un equipo ligero y versátil con el que se puedan realizar medidas en casi cualquier material arqueológico a expensas de tener un tubo más potente con la posibilidad de inspeccionar las regiones más energéticas.

Se eligió un tubo modelo Eclipse-III de la marca Amptek con target de Ag, ventana de berilio de 250 μm .

La elección del target de plata fue impuesta por la escasa variedad de modelos de pequeño tamaño y peso del mercado, pero he de decir que fue una decisión nada exitosa. Las líneas L de la plata están presentes en todos los espectros, interfieren con las L de otros compuestos como As y Sb y además la plata es un elemento interesante desde el punto de vista arqueométrico. Con la experiencia adquirida a día de hoy una mejor opción hubiera sido un tubo de 40 KeV con target de Hf, más voluminoso y de mayor coste económico, pero mucho más versátil.

El tubo adquirido presenta el siguiente espectro primario o de radiación de frenado. Se tomaron varios espectros dependiendo de la energía del tubo. Cuando el tubo trabaja a bajas energías el máximo de eficiencia se encuentra entre 6,6 y 8,4 KeV desplazándose a mayores energías según trabaja el tubo a más potencia.

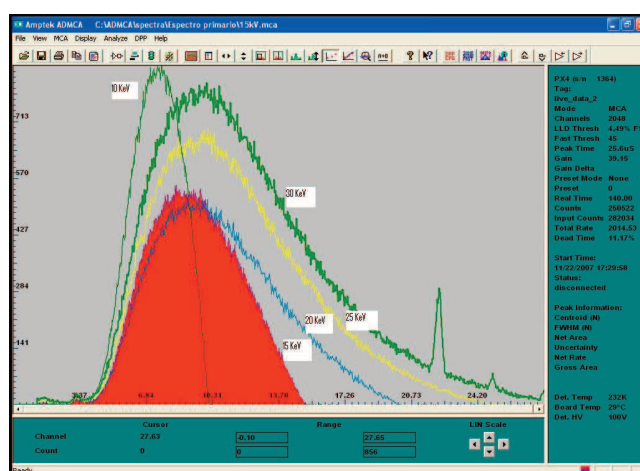


Figura 86. Espectros primarios del tubo obtenidos a distintas intensidades. El máximo de eficiencia se desplaza hacia la derecha al aumentar el kilovoltaje.

Como se aprecia, aunque llega a excitar hasta 30 KeV, la baja eficiencia conseguida en la región de altas energías no es suficiente para obtener señales de fluorescencia de elementos que componen la muestra por encima de 24 KeV, por tanto la eficacia real del tubo es de 24 KeV, siendo a 30 KeV la región de 7,8 a 11,5 KeV la de mayor resolución por estar en el máximo de la curva de la frenado cuando se trabaja.

Por tanto las líneas características de los elementos que podemos observar se resumen en la siguiente tabla:

	K α 1	K β 1	L α	L β
Mg	1,25	1,30		
Al	1,49	1,55		
Si	1,74	1,83		
P	2,02	2,14		
S	2,31	2,46		
Cl	2,62	2,82		
Ag			2,98	3,15
K	3,31	3,59		
Sn			3,44	3,66
Ca	3,69	4,01		
Mn	5,90	6,49		
Fe	6,40	7,06		
Co	6,93	7,65		
Cu	8,05	8,90		
Zn	8,64	9,57		
Au			9,71	11,44
Hg			9,99	11,82
As	10,54	11,73		
Pb			10,55	12,61
U			13,61	17,22

Tabla XIII. Principales señales para elementos comunes en el análisis de objetos arqueológicos recogidas con la instrumentación del FRX portátil.

Por último cabe indicar que las fuentes de generación de rayos X por tubo poseen un módulo que regula la tensión y amperaje que generan los rayos X, por tanto se puede trabajar con distintos niveles de radiación (radiaciones más o menos duras) según el criterio del operador, aunque lo normal es fijar estos parámetros para trabajar siempre en las mismas condiciones.

4.1.2 Colimador y filtros

De la ventana de Berilio surge la radiación X del tubo o espectro primario para iluminar la muestra. La ventana es circular e ilumina un volumen cónico con una apertura de 30 grados. Como cualquier REM los rayos X disminuyen de intensidad con el cuadrado de la distancia. Estas condiciones no son buenas para tomar un análisis ya que en la mayoría de los casos se ilumina el objeto, el soporte y todos los objetos que se encuentren en el cono de luz. Es imprescindible utilizar una mascarilla de luz o colimador (123). Este accesorio permitirá que pase a su través los rayos X fijando un spot o zona de iluminación pequeña. Para el instrumento se diseñó un colimador de cobre consistente en un capuchón que se acopla al tubo sin llegar a tocar la ventana de berilio. En el interior del capuchón habrá dos máscaras paralelas y separadas por dos centímetros entre sí, con sendos orificios con el tamaño del spot deseado y alineados con la ventana de berilio. La doble colimación corrige la divergencia o apertura del ángulo que pudiera darse al pasar los rayos por un único colimador. Está diseñado para que se puedan reemplazar las mascarillas, siempre que las nuevas posean un grosor de un milímetro. De esta forma podremos tener varios juegos de mascarillas para colimar de varios

materiales o spots.

La variación del spot va a ser crítica para conocer la región iluminada, cuanto menor sea mayor precisión tendremos a la hora de elegir la zona de análisis, excluir concreciones o heterogeneidades. Si bien, cuanto menor es el spot menor densidad o cantidad de radiación va a iluminar la muestra, luego la señal de fluorescencia que emitirá tendrá menor número de cuenta por segundo. Una vez más estamos ante una situación de compromiso. En nuestro caso utilizamos un spot de 5 mm.

El material del colimador también será necesario evaluarlo, ya que puede generar también fluorescencia antes de llegar a la muestra introduciendo señales falsas atribuidas al material irradiado. Pero debe ser de un material suficientemente radio-opaco para enmascarar la radiación y que cumpla su misión de colimar. Es aconsejable que el material del colimador sea el mismo material que base a analizar. En objetos base cobre, la máscara de colimación debe ser de cobre. Esto podría introducir algunas cuentas más a la señal del cobre recogida, pero no va a producir la señal de falsos elementos en la muestra. Cuando se analizan objetos de plomo o hierro es interesante tener un juego de mascarar de colimación de plomo.

Para elegir el grosor y material del colimador hay que tener en cuenta la capacidad de enmascarar los rayos X. La opacidad a los rayos X depende de una constante llamada Coeficiente de atenuación (μ en unidades de cm^{-1}), y

es característica de cada material. Adquiere un valor distinto en función de la energía de la radiación (de los KeV).

La ecuación que rige este fenómeno es la siguiente:

$$I/I_0 = e^{-(\mu/\rho) * X}$$

Siendo I = la radiación atenuada

I_0 = la radiación que llega al material.

μ = es el coeficiente de atenuación (cm⁻¹) característico del material

ρ = densidad del material (g * cm⁻³) característico del material

X = es el espesor del material (cm)

Tomando logaritmos neperianos: $\ln(I/I_0) = -(\mu/\rho) * X$

Despejando el espesor X y cambiando de signo: $X = \ln(I_0/I) / (\mu/\rho)$ (en cm)

(μ/ρ) = son datos bibliográficos. Los utilizados son de la página web del NIST

<http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab4.html>

$\ln(I_0/I)$ = es la cantidad de radiación que estamos dispuestos a dejar pasar.

En el caso de que dejemos pasar el 50% ➡ $\ln(I_0/I) = \ln(2) = 0,693$

En el caso de que dejemos pasar el 10% $\Rightarrow \ln(I_0/I) = \ln(10) = 2,302$

La siguiente tabla se ha confeccionado para el caso de utilizar otros materiales baratos y que no produzcan fluorescencia y por tanto puedan alterar el espectro. Pero los grosores necesitados eran demasiado grandes.

Material	μ/ρ (cm ² g ⁻¹) en 30KeV	$X_{0,5}$ (cm)	$X_{0,1}$ (cm)
Teflón	0,402	1,723880597	5,726368159
PVC	1,491	0,464788732	1,543930248
Metacrilato	0,3032	2,285620053	7,592348285
Poliestireno	0,264	2,625	8,71969697
Mylar	0,3009	2,303090728	7,650382187
PET	0,2706	2,56097561	8,507021434
Nylon	0,289	2,397923875	7,965397924

Tabla XIV. Espesores en centímetros de distintos materiales para obtener una atenuación del 50% o el 90%.

El resto de radiación que está traspasando el colimador se considera ruido y puede afectar como fondo al excitar cualquier elemento que se encuentre en el cono iluminado de 30°. También hay que conocer cuanta radiación está traspasando el colimador utilizado por motivos de seguridad, pues si alguien se coloca en ese cono iluminado puede llegar a irradiarse.

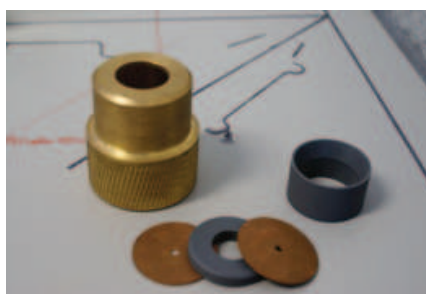


Figura 87. Colimador. Discos de doble colimación con dos anillas para ajustar al tubo.

El uso de filtros consiste en introducir entre el colimador y la muestra un disco de un metal que absorberá ciertas regiones energéticas del haz primario para evitar que exciten la muestra. También se utilizan para eliminar radiación y obtener mejor resolución en ciertas regiones espectrales. Son típicos el uso de filtros de metales ligeros como el Al. En el caso de nuestro equipo, si quisiéramos atenuar o eliminar las transiciones de la plata de la radiación primaria del tubo debemos utilizar un filtro de un elemento que absorba en la región de los 2,60-2,80 KeV y sea transparente a todo el resto del espectro. En este caso el filtro sería del elemento cloro, el cual se puede fabricar realizando una suspensión de cloruro de sodio en un polímero acrílico (transparente a la radiación X) como el Paraloid. Este filtro se colocaría en la salida del colimador y se eliminarían las señales de la plata procedentes del tubo.

4.1.3 Muestra

La muestra a analizar también va a formar parte del sistema de análisis y exige una serie de consideraciones. La superficie irradiada debe ser plana, ya que el ángulo de entrada o de irradiación es crítico, así como el ángulo de salida de los rayos emitidos por la muestra. Estas consideraciones se tratarán en el apartado de geometría del sistema, pero en el diseño se ha tomado como hipótesis que el material es plano. Si el material tiene un radio volumétrico o es esférico, el ángulo de incidencia variará dependiendo del radio del volumen del objeto obteniéndose una respuesta de cuentas distinta a la ideal. La mayor influencia será en el análisis cuantitativo más que en el

elemental.

Otra consideración a tener en cuenta por parte del analista es que la pátina del objeto no tiene por qué coincidir con la concentración real que posee el metal. Este punto se trató en el capítulo de corrosión, por tanto si se considera necesario se deberá retirar la pátina hasta llegar al metal para realizar una correcta cuantificación. La cantidad de pátina a retirar aconsejada será un círculo de radio dos veces el tamaño del radio del spot.

Para sujetar la muestra se necesita suspenderla de alguna manera para que el soporte no interfiera con su señal al espectro que estamos captando, debido a los posibles reflejos de las zonas irradiadas del soporte, por tanto se aconseja suspender la muestra con un hilo de nylon, apoyarla en un soporte de metacrilato o bien introducirla en una bolsa de PET y anclar la parte superior de la bolsa con una pinza. La mayoría de los plásticos no introducen señal en el espectro captado.

Cuando queremos analizar pigmentos, polvos o corrosión podemos embutirla en una fina lámina de resina acrílica para poder manejar el material como si de una pastilla se tratase.

4.1.4 Detector

El detector es el instrumento encargado de recoger la radiación o fluorescencia emitida por la muestra. En nuestro caso se ha adquirido un Si-

PIN con refrigeración Peltier, de pequeño tamaño. La calidad del detector va a ser determinante en el sistema, pues es el encargado de recoger la señal (124). Aunque se posea una buena fuente de rayos X de poco sirve si el resultado que se presenta al operador no ha recogido suficiente señal por un detector de características deficientes.

La calidad del detector va a ser la responsable en último término de poder resolver picos espectrales cuya emisión esté muy próxima, además tiene que ser capaz de obtener la respuesta de una forma rápida. El tiempo que tarda en recoger y procesar la señal para estar listo y poder captar otro número de cuentas se llama death time. Los mejores resultados de número de cuentas por segundo se han conseguido con un death time entre 10 y 15.

El detector también va a ser el responsable de fijar el límite de detección de un elemento (125). Pero el límite de detección puede ser mejorado realizando las siguientes acciones:

- Midiendo líneas K en lugar de L
- Incrementando la salida de fotones de la fuente (eficiencia)
- Incrementando la eficiencia del detector
- Reduciendo la distancia objeto-detector

4.2 Montaje del equipo portátil

El montaje de los componentes adquiridos por separado exigía la fabricación de un armazón para fijar la geometría de la fuente-muestra-detector, que fuese ligero, no interfiriese con la señal y que fuera lo más versátil posible.

Se realizó en aluminio de alta pureza, para que no tuviera aleantes que pudiesen verse excitados por algún rebote de la radiación que fuera captado por el detector. El armazón sujeta el tubo y posee una plataforma superior que permite alojar el detector alineado a 45° con la vertical del tubo. Esta configuración está permitiendo un ángulo de salida de la radiación de 45° alineado con el detector (126). Además la plataforma que sujeta el detector puede deslizarse sobre sí misma para acercarse a la muestra si fuese necesario o para salvar algún volumen que pudiera tener la muestra si es de gran tamaño, por ejemplo una estatua. La plataforma puede avanzar o retroceder un cierto recorrido respecto al tubo para alejarse o acercarse a la muestra. Este doble juego del detector permite aproximarse a casi cualquier muestra.

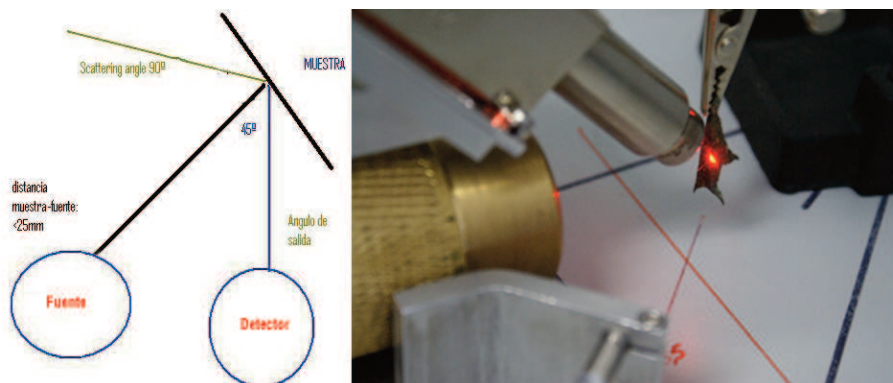


Figura 88. Esquema de la disposición fuente respecto al detector y la muestra. Se aprecian los láseres de apoyo situados a ambos lados que aseguran la repetibilidad de la distancia fuente-objeto-detector cuando son coincidentes entre sí.

Los dos elementos que sujetan el armazón, tubo y detector, están sólidamente fijados y pueden roscarse a un trípode preparado para una cámara reflex convencional, con lo que es muy manejable en campo.

Al armazón se le añadieron dos porta-láseres a ambos lados. La función de estos láseres es de apoyo y permiten conocer al operador qué punto está siendo medido y se asegura que la distancia detector-muestra es siempre la misma, por lo tanto las mediciones realizadas en distintos objetos con la misma configuración pueden ser comparables y por tanto permite realizar análisis cuantitativos. Si la distancia fuese menor en un objeto que en otro, el detector captaría más cuentas por unidad de tiempo dando un resultado irreal, como si tuviera más concentración de los elementos excitados. La distancia máxima aconsejada del detector a la muestra está en 25mm.

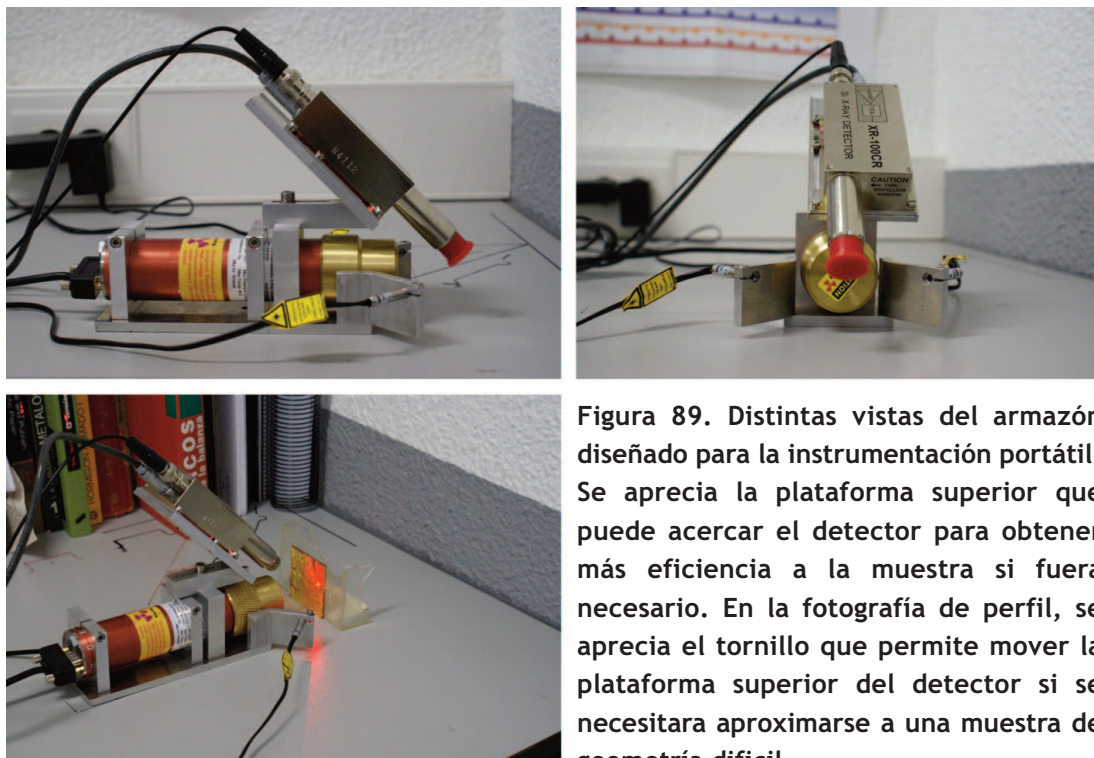


Figura 89. Distintas vistas del armazón diseñado para la instrumentación portátil. Se aprecia la plataforma superior que puede acercar el detector para obtener más eficiencia a la muestra si fuera necesario. En la fotografía de perfil, se aprecia el tornillo que permite mover la plataforma superior del detector si se necesitara aproximarse a una muestra de geometría difícil.

4.3 Seguridad en el trabajo de campo

Las radiaciones ionizantes son peligrosas, siendo su peligrosidad tanto mayor ya que no son detectadas por ninguno de nuestros sentidos y sus efectos acumulables en el transcurso del tiempo. Debe quedar entendido que si se respetan las reglas de seguridad no existe peligro para el operador y que tomando las medidas necesarias no se expondrá a la radiación, pero ello va a depender de la profesionalidad y sentido de la responsabilidad de las personas que trabajan con ella.

Cuando se saca el equipo debe de realizarse una vigilancia del mismo en los lugares donde exista riesgo de exposición a la radiación, con el fin de determinar los niveles de radiación ambiental. La radiación recibida al permanecer en las proximidades de la fuente depende de tres factores:

- La distancia entre la fuente y la persona expuesta.
- El tiempo de permanencia de la exposición a la radiación.
- La materia interpuesta entre la fuente y la persona.

Cuanto mayor es la distancia desde la fuente al operador, tanto menor será la dosis recibida, ya que la radiación se propaga por el aire disminuyendo con la inversa del cuadrado de la distancia.

$$I_1 / I_2 = D_2^2 / D_1^2$$

Donde I será la intensidad y D la distancia.

Para el trabajo en campo se definen 4 zonas que se marcarán con su correspondiente señalización:

- **Zona vigilada:** Es aquella en la que no es improbable recibir dosis superiores a 1/10 de cualquiera de los límites anuales admisibles, siendo muy improbable recibir dosis superiores a los 3/10 de dichos límites.
- **Zona controlada:** Es aquella en la que no es improbable recibir dosis superiores a los 3/10 de los límites anuales admisibles.
- **Zona de permanencia limitada:** Es aquella en la que existe riesgo de recibir una dosis superior a los límites anuales admisibles.
- **Zona de acceso prohibido:** Es aquella en la que existe riesgo de recibir, en una exposición única, dosis superiores a los límites anuales admisibles.

El límite anual para una exposición total y homogénea es de 50mSv (5rems).

Se midió la radicación del instrumento trabajando a máximo amepraje con un aparato portátil. La señal fue de 30mSv a 3 cm del tubo. Por lo tanto, trabajando la siguiente tabla muestra la dosis recibida en función de la

distancia:

Distancia del operador /cm	Radición recibida/ mSv
50	0,108
100	0,027
150	0,012
200	0,0067

Tabla XV. Dosis de radiación recibida en función a la distancia del operador.

4.4 Calibración y análisis cualitativo

Cuando el detector recoge las cuentas emitidas por la muestra lo hace a través de un sistema de canales (channels). La representación del número de cuentas acumulado frente a los canales va a componer el espectro que aparece en pantalla. Es posible mediante el software del equipo (ADMCA software) realizar una calibración o asignación a cada canal con una energía en KeV. A este proceso se le llama calibración. Para realizar la calibración se toma el espectro de una muestra que presente un pico de energía en la zona baja del espectro (vanadio). Se para el tubo sin detener el detector y se cambia la muestra a un patrón que presente un pico alto en la zona alta del espectro (cobre), registrándose el espectro por encima del anterior. Esto nos permite tener un espectro con los picos característicos de los dos patrones o muestras puras. Conocidos los elementos, se asignan las energías teóricas de los picos al canal centroide que forma el pico de la señal. Con la información de estas dos señales, el software permite realizar una regresión de primer o segundo orden para correlacionar los restantes canales con las energías. En este momento el equipo está calibrado.

El software permite editar en formato txt un fichero-librería donde se pueden editar las transiciones de los elementos deseados para una identificación de los picos. De esta forma el análisis elemental es inmediato.

Una vez realizada la calibración y conocidos los elementos de la muestra se puede realizar un análisis cualitativo de los datos. Existen dos formas de llevarlo a cabo, por el método de la regresión lineal, una aproximación más química del análisis o bien por el método de los parámetros fundamentales, una aproximación más física del análisis.

El método de los parámetros fundamentales lleva asociado un software a través del cual se simulan distintos espectros virtuales contruidos sumando las funciones procedentes de espectros puros. De esta manera se generarán espectros matemáticamente hasta que coincidan con el espectro tomado experimentalmente. Cuando existe la coincidencia podremos conocer qué cantidad de elementos puros han sido necesarios para crear la simulación. Existen varios softwares comerciales y de alto coste económico que realizan este trabajo, pero quizás el más interesante de mencionar sea el PyMCA creado por Dr. Armando Soler que se puede adquirir gratuitamente y que cada vez está siendo utilizado por una comunidad más amplia de espectroscopistas. Este tipo de aproximación al análisis cuantitativo presenta una gran ventaja porque una vez está puesto a punto el software los resultados son inmediatos. Para la realización de esta puesta a punto es necesario conocer:

- El espectro primario de tubo, ya que el área de los picos se va a correlacionar con la concentración del elemento y los tubos no poseen la misma eficiencia en todo el rango de energía. Este hecho implica que los elementos de la muestra que emiten en el máximo del espectro primario serán más excitados produciendo mayor número de cuentas y por tanto sobrevalorando la concentración real. El PyMCA permite introducir por rangos de valores la curva del espectro primario y su energía de trabajo, con lo cual puede calibrar y corregir este error.

- Además para realizar la simulación es necesario conocer la densidad de la muestra, factor que no siempre es fácil de conocer en aleaciones. En estos casos se introducirá un valor aproximado y se comprobará si el espectro simulado coincide con el espectro experimental pudiendo corregirse.

- Debe ser conocido el flujo de fotones que emite la fuente. Dato realmente complejo de conocer sin el acceso a un material sofisticado de fotodetección. Por tanto se recurre a una muestra de composición conocida, en la que se varía el parámetro de flujo de fotones hasta que coincida el espectro simulado con el experimental. Entonces se toma ese parámetro como real, se introduce en el software y no se varía, siempre y cuando se siga trabajando con esas mismas condiciones del tubo.

- Por último es necesario introducir los factores o parámetros que involucran los elementos puros. Esto es, que se debe tomar un espectro de una gran

cantidad de elementos puros de la tabla periódica, aproximadamente de una veintena. El programa para cada elemento realiza una regresión lineal con la señal obtenida y el 0 de abscisas obteniendo un parámetro o factor llamado parámetro fundamental para cada elemento, con el cual podrá realizar las simulaciones de suma de parámetros y obtener los espectros virtuales.

La puesta a punto de este método es lenta y debe ser escrupulosa, pero los resultados una vez conseguidos son rápidos y fiables.

El análisis cuantitativo por regresión lineal consiste en la adquisición de varios espectros de muestras patrones de concentración conocida y creciente. El elemento que va a ser cuantificado debe encontrarse dentro del rango de concentración de los patrones o tendremos un gran error en su cuantificación. La desventaja de este método es que precisa de tiempo para pasar los patrones antes de realizar las medidas. Además los elementos y rangos de concentración buscados están supeditados a los patrones que posea el operador. De todas formas tiene alguna ventaja frente al método de parámetros fundamentales ya que no es necesario conocer el espectro primario del tubo porque tanto patrones como muestra van a estar medidos en las mismas condiciones. Lo mismo ocurre con la densidad o flujo de electrones. En este método se correlaciona el área del pico medido con la concentración real de los patrones para obtener por medio de una regresión lineal la ecuación de una recta. Conocida la recta se interpola la señal del pico obtenido en la muestra problema y se consigue la concentración de ese

elemento.

Deathtime	Sn La	SnLb	Pb Lb	Zn ka1	Zn kb1	Fe	Ni
33xGM4	2,5	2,5	4,96	7,24	7,24	0,0616	2
17	152	x	606	10145	615	1074	6493
17,53	101	56	754	9711	758	532	5893
16,95	x	92	531	9704	596	439	6310
17,63	142	x	882	x	995	x	x
13,95	121	x	658	x	860	x	x
9,6	56	x	481	286	286	x	x
MEDIA	95,33333	74	652	9853,333	685	681,66	6232
33xGM5	5,1	5,1	5,1	4,2	4,2	0,14	1
15,92	176	124	311	3513	502	1064	2130
19,36	x	144	503	4661	736	927	3348
16,48	x	150	568	3979	531	926	3046
15,67	290	x	756	x	488	x	x
11,61	270	x	618	x	427	x	x
9,98	74	x	538	x	253	x	x
MEDIA	202,5	139,33	549	4051	489,5	972,33	2841,33
33xGM6	6,56	6,56	3,9	2,01	2,01	0,0338	0,83
16,28	367	295	545	x	222	663	1958
16,69	291	224	373	x	232	961	2484
15,62	310	298	369	x	196	672	2294
14,6	320	x	604	x	317	x	x
12,87	249	x	363	x	347	x	x
7,76	91	x	389	x	115	x	x
MEDIA	271,33	272,33	440,5	0	238,16	765,33	2245,33
32xLB11	11,01	11,01	10,56	0,306	0,306	0,036	0,672
18,13	747	495	912	x	75	695	1836
18,32	439	554	1161	x	x	727	1981
18,17	755	646	1120	x	160	583	1807
16,98	489	x	1707	x	76	x	x
9,92	534	x	986	x	x	x	x
6,95	205	x	636	x	55	x	x
MEDIA	528,16	565	1087	0	91,5	668,33	1874,66
32xLB15	5,38	5,38	21,76	0,049	x	0,0089	0,104
18,05	356	175	1936	x	x	577	x
16,8	203	305	1831	x	x	327	276
17,04	258	345	2212	x	x	749	618

Deathtime	Sn La	SnLb	Pb Lb	Zn ka1	Zn kb1	Fe	Ni
18,05	248	x	4272	x	x	x	x
8,23	147	x	2028	x	x	x	x
7,86	210	x	1952	x	x	x	x
MEDIA	237	275	2371,83	x	x	551	298

Tabla XVI. Calibración de los patrones para análisis cuantitativos. Los valores de las filas donde se muestran los patrones son concentraciones en peso. El valor del Deathtime se expresa en %. Por último los valores de las áreas de las señales se expresan en cuentas.

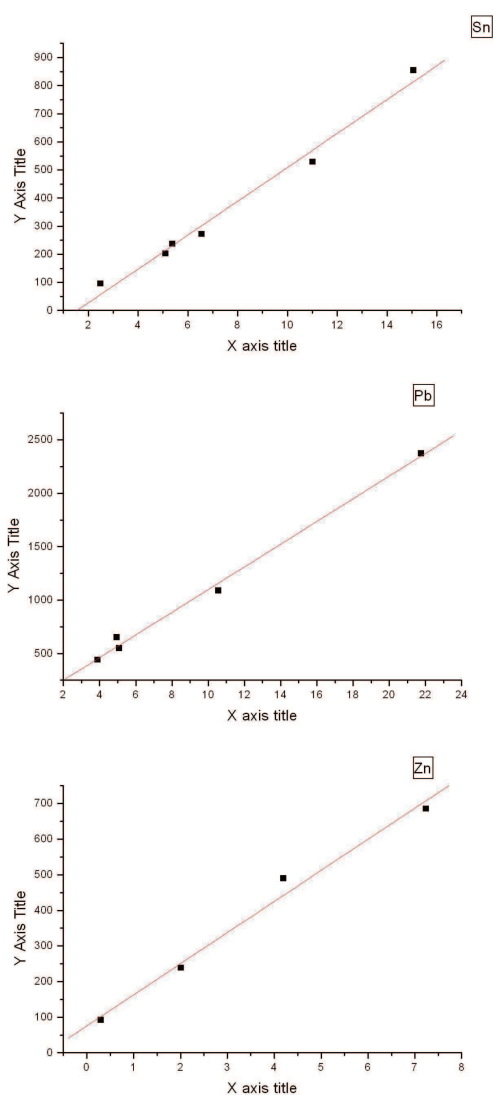


Figura 90. Rectas de calibrado obtenidas para el Sn, Pb y Zn según la tabla XVI.

Las ecuaciones resultantes son:

$$\text{Cuentas SnL}\alpha = -93 + 60,29 \text{ Sn} \quad r= 0,99$$

$$\text{Cuentas PbLB} = 36,79 + 106,23 \text{ Pb} \quad r=0,99$$

$$\text{Cuentas ZnKB1} = 75,55 + 87,37 \text{ Zn} \quad r=0,99$$

4.5 Análisis de dorados arqueológicos

El equipo de fluorescencia dentro del marco de los dorados arqueológicos no se utilizó para obtener medidas cuantitativas de la concentración oro o de mercurio. Se utilizó como un instrumento de examen rápido en el laboratorio de restauración para realizar una primera caracterización rápida de los objetos que llegaban del yacimiento. Los objetos procedentes de Calatrava llegaban en gran cantidad y el primer paso era discriminar los dorados de los bronce y latones. Basados en el conocimiento adquirido de que los dorados eran cobre puros y no latones o bronce era fácil realizar una o varias medidas de fluorescencia en la pátina para buscar Zn o Sn y descartar las piezas aleadas. Si el espectro sólo mostraba cobre, entonces se hacía necesario realizar una cata con bisturí y analizar bajo microscopio óptico en busca de indicios de dorado o con otra medida de fluorescencia para encontrar los picos del oro y mercurio. De las piezas descartadas y restauradas ninguna resultó ser un dorado, por lo tanto confirma la eficacia del examen rápido que proporciona esta técnica.

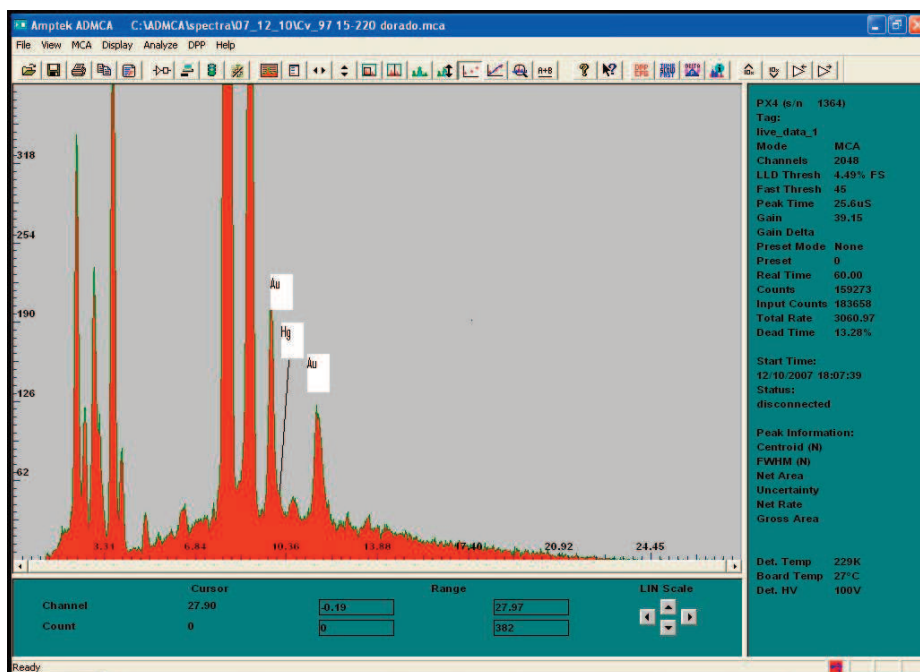


Figura 91. Espectro representativo de los dorados arqueológicos de Calatrava la Vieja.

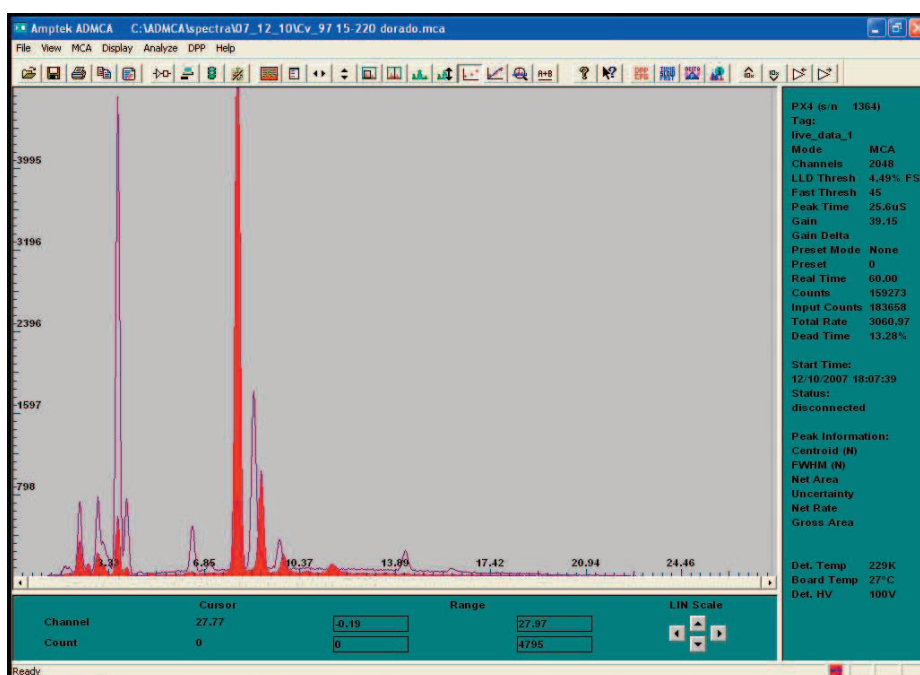


Figura 92. Comparación de un espectro de un objeto dorado de Calatrava la vieja (rojo) y un objeto de latón de Calatrava la Vieja (línea).

La imagen superior muestra dos espectros superpuestos. El espectro rojo corresponde a un dorado base cobre con dorado. Se aprecia las líneas $K\alpha$ y $K\beta$ del cobre y las líneas $L\alpha$ y $L\beta$ del oro. El espectro en forma de línea

continua es representativo de un objeto de latón y se aprecia la $K\alpha$ y $K\beta$ del Zn, que solapa con la $K\beta$ del cobre y la $L\alpha$ del oro respectivamente.

4. 6 Medición del espesor de la capa dorada

Conocer el espesor de la capa dorada y cuan afectado está por la corrosión puede ayudar a tomar una decisión sobre la estrategia de intervención para su limpieza. Dorados con un espesor mayor soportarán mejor las limpiezas mecánicas agresivas o la ablación láser, mientras que dorados de espesor más fino serán más susceptibles a ser dañados. Por tanto hay un interés por estimar el grosor de la capa dorada. Existen métodos para medir el espesor, desde las corrientes inducidas hasta la utilización de la técnica RBS en un acelerador de partículas. El método de las corrientes inducidas utilizado en su forma convencional de pequeño instrumento de rápida lectura exige que el sustrato del recubrimiento o dorado sea homogéneo y fracasa a la hora de dar datos coherentes en objetos arqueológicos. La utilización de la técnica RBS es de alto coste económico y sólo se realizará sobre algún objeto muy escogido.

Este apartado propone un método que involucra la fluorescencia de rayos X para obtener una estimación rápida en el propio laboratorio de restauración del espesor del dorado. Se basa en la capacidad de penetración de los rayos X. Si estos atraviesan el recubrimiento y también excitan el sustrato de la muestra se está obteniendo la señal del oro en un volumen cilíndrico. El spot

de las medidas posee siempre el mismo radio y sólo variará el espesor del volumen de oro excitado, proporcionando más cuentas cuanto mayor volumen de oro exista. Este método será válido si se desprecian las cantidades de aleantes que pudiera tener el oro y lo consideramos como un volumen de oro macizo.

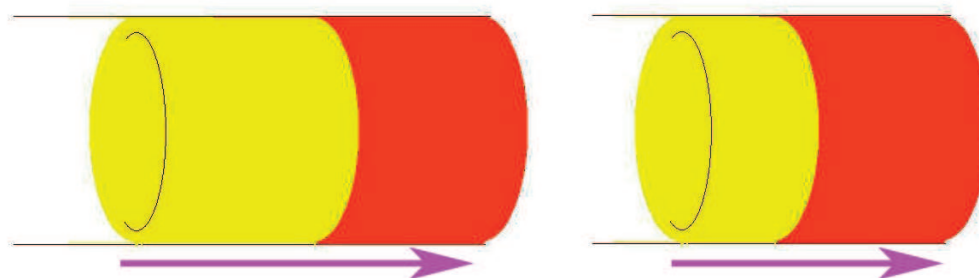


Figura 93. Esquema de la sección excitada por un haz de rayos X de un dorado. En la figura de la izquierda existe una capa más gruesa de dorado y los rayos X excitan más número de átomos por unidad de sección, por lo tanto dará una mayor señal de oro. En el segundo ejemplo (derecha) la capa dorada es de menor espesor, por lo tanto el volumen de átomos de oro excitados dará una señal menor.

La limitación de este modelo se encuentra en la penetración de los rayos X al oro. En objetos cuyo recubrimiento no sea traspasado por los rayos X no podremos asegurar que estamos midiendo todo el espesor.

Se han preparado unas probetas utilizando láminas de oro adheridas a una base de cobre con Paraloid B-72. Se eligió este método en vez del tradicional dorado en lámina que involucra una adhesión mecánica y podría variar el espesor de las láminas de oro por deformación o frotación. Tomando medidas de FRX con distinto número de láminas y por tanto con espesores cada vez crecientes, se ha relacionado su espesor con el área de las señales L producidas por el oro mediante una regresión lineal. La ecuación resultante

puede ser interpolada por la medida de las L de un objeto con recubrimiento desconocido para dar una estimación del grosor del recubrimiento. Es un método de fácil realización, rápido y económico que permite tomar decisiones sobre la intervención de restauración.

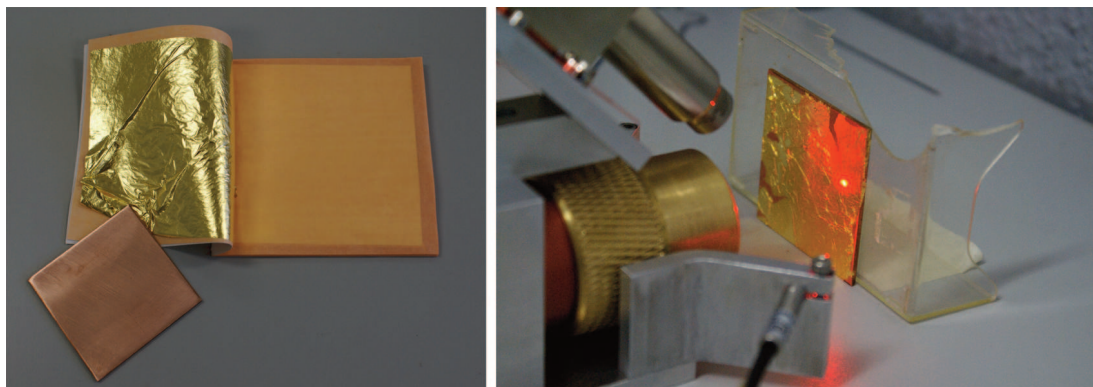


Figura 94. Realización del experimento. A la izquierda se muestra la lámina de oro que se adhiere con Paraloid sobre una placa de cobre. A la derecha el equipo midiendo.

Análisis	Deathtime %	Net rate L1	Net Area L1	Net rate L2	Net area L2
1 Hoja A	19,6	22,32	2679	10,2	1224
1 Hoja B	20,15	22,6	2712	10,63	1276
1 Hoja C	18,62	27,43	3292	12,06	1447
1 Hoja D	18,9	24,45	2934	11,52	1382
1 Hoja E	19,02	18,72	2246	10,14	1217
1 Hoja F	19,4	19,95	2396	12,73	1528
1 Hoja G	19,03	20,48	2457	10,23	1277
1 Hoja H	19,43	22,16	2659	11,04	1325
1 Hoja I	18,16	20,47	2456	7,1	852
1 Hoja J	19,24	23,09	2771	10,84	1301
Media	19,155	22,167	2660,2	10,649	1282,9
2 Hojas A	19,25	52,5	6300	26,89	3227
2 Hojas B	19,95	48,37	5804	24,93	2992
2 Hojas C	20,26	41,23	4947	20,42	2450
2 Hojas D	19,48	49,79	5975	23,41	2809
2 Hojas E	18,73	39,01	4681	15,52	1962
2 Hojas F	19,76	44,67	5361	17,94	2153
2 Hojas G	17,48	40,08	4810	24,67	2960
2 Hojas H	17,7	36,83	4419	19,77	2376
2 Hojas I	18,51	48,01	5761	21,57	2588

Análisis	Deathtime %	Net rate L1	Net Area L1	Net rate L2	Net area L2
2 Hojas J	18,49	44,28	5314	23,91	2869
Media	18,961	44,477	5337,2	21,903	2638,6
3 Hojas A	18,92	68,91	8269	31,32	3759
3 Hojas B	18,65	68,29	8195	32,01	3841
3 Hojas C	19,06	29,11	8293	32,71	3925
3 Hojas D	19,04	65,32	7838	32,6	3912
3 Hojas E	18,7	79,65	9558	34,68	4162
3 Hojas F	20,21	70,24	8429	33,02	3963
3 Hojas G	20,28	72,25	8670	33,29	3995
3 Hojas H	17,04	59,05	7086	27,17	3260
3 Hojas I	18,64	76,9	9228	42,52	5103
3 Hojas J	20,5	91,33	9759	37,7	4524
Media	19,104	68,105	8532,5	33,702	4044,4
4 Hojas A	21,18	119,23	14308	60,92	7311
4 Hojas Abis	20,23	104,96	12595	50,46	6055
4 Hojas B	18,95	125,73	15088	61,26	7351
4 Hojas C	19,94	107,12	12854	53,42	6410
4 Hojas D	19,29	108,03	12964	55,96	6715
4 Hojas E	20,3	98,41	11809	49,71	5965
4 Hojas F	19,35	104,03	12483	54,33	6519
4 Hojas G	19,34	96,37	11564	52,7	6324
4 Hojas H	19,52	95,13	11416	46	5520
4 Hojas I	18,87	98,46	11815	48,18	5782
4 Hojas J	19,19	94,66	11359	45,22	5426
Media	19,65091	104,73909	12568,6364	52,56	6307,0909
5 Hojas A	17,88	112,97	13557	58,93	7072
5 Hojas B	18,51	118,9	14268	57,52	6902
5 Hojas C	20,55	132,58	15910	64,92	7791
5 Hojas D	20,47	127,37	15284	64,98	7798
5 Hojas E	19,19	133,58	16030	63,81	7657
5 Hojas F	19,47	134,24	16109	63,13	7575
5 Hojas G	20,48	126,33	15159	63,5	7620
5 Hojas H	18,81	124,12	14894	62,63	7515
5 Hojas I	20,42	123,22	14787	64,86	7783
5 Hojas J	20,62	135,26	16231	70,18	8422
Media	19,75636	126,56909	15188,3636	62,998182	7559,8182

Tabla XVII. Medidas tomadas durante el experimento con distintos espesores de oro.

Para conocer el peso de una hoja de oro se utilizó una balanza analítica con un error de 0,00001 g y se realizaron cuatro medidas. Conociendo la medida de la base, la altura de la hoja y la densidad del oro se pudo calcular el espesor mediante la fórmula del volumen.

$$V = b \cdot a \cdot z$$

$$\zeta = P / V \Rightarrow z = (P / \zeta) / a \cdot b$$

Peso /g	Espesor /um
0,0147	0,119009067
0,0144	0,116580311
0,0136	0,110103627
0,0161	0,130343264

Tabla XVIII. Distintos pesos experimentales de la hoja de oro utilizadas para calcular su espesor.

Cada hoja tiene un espesor medio de 0,1190 μm .

La recta de calibración se realiza con la media de 10 medidas de los valores del área bajo el pico L1 del oro frente al número de hojas de oro multiplicado por su espesor.

La ecuación de la recta es $\text{AuL}\alpha 1 = 0,035 + 0,0043 \cdot z$ $r=0,99$

siendo z el espesor del recubrimiento.

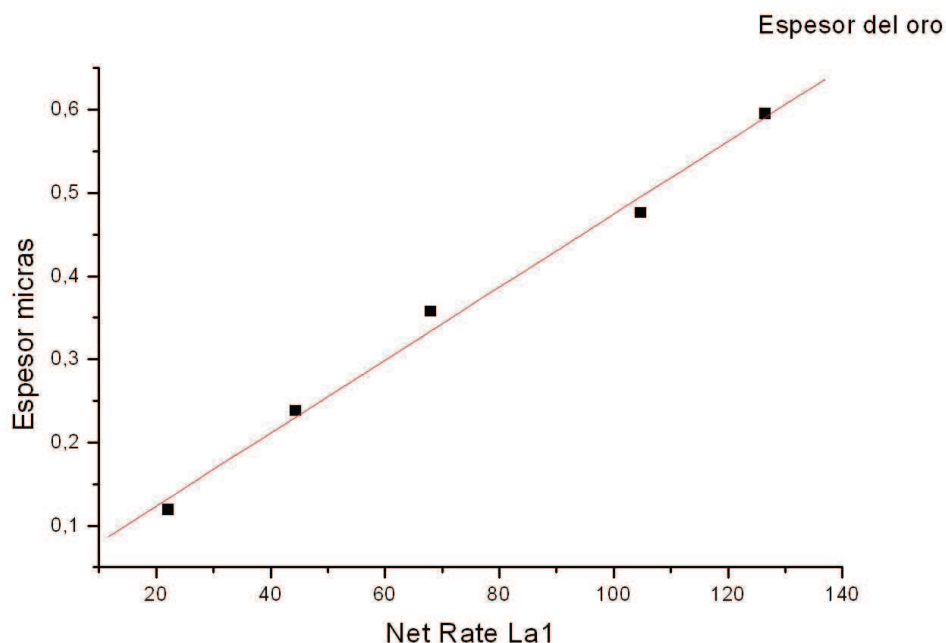


Figura 95. Recta de calibración de espesor frente a número de cuentas recibidas por la excitación de la línea La1 del Au.

Los objetos estudiados dieron los siguientes resultados:

Análisis	DT %	NR L1	NA L1	NR L2	NA L2	Espesor um
LEON_A	18,55	13,83	1660	5,53	663	0,096
LEON_A2	18,62	11,76	1411	5,77	692	0,087
LEON_A3	21,09	15,95	1914	7,49	899	0,105
LEON_B	20,85	18,36	2203	9,22	1107	0,116
LEON_B2	20,74	16,78	2014	6,75	810	0,109
LEON_C1	22,49	15,08	1810	6,31	757	0,102
LEON_C2	21,81	16,12	1934	5,47	656	0,106
Media		15,41	1849,42	6,64	797,71	0,103
SECYR 21_A1	19,99	12,87	1544	7,78	993	0,092
SECYR 21_A2	19,75	22,49	2699	11,02	1322	0,134
Media		17,68	2121,5	9,4	1157,5	0,113
Leon V_A1	19,99	15,91	1909	11,84	1421	0,105
Leon V_A2	19,75	22,49	2699	11,02	1322	0,134
Media		19,2	2304	11,43	1371,5	0,120
CV_01_69_26_110_A1	20,07	57,44	6893	28,32	3398	0,287
CV_01_69_26_110_A2	19,09	57,33	6884	27,68	3321	0,287
CV_01_69_26_110_B1	19,75	49,83	5980	22,07	2648	0,254

Análisis	DT %	NR L1	NA L1	NR L2	NA L2	Espesor um
CV_01_69_26_110_C1	19,68	47,17	5660	26,14	3137	0,242
CV_01_69_26_110_D1	20,47	36,79	4415	18,93	2272	0,197
Media		49,71	5966,4	24,62	2955,2	0,253

Tabla XIX. Recoge los valores de distintas estimaciones de espesores obtenidos por el método de fluorescencia de rayos X en objetos arqueológicos de Calatrava la Vieja.

Con los valores medios se introdujeron en el modelo matemático dando valores de espesor cercanos a las décimas de micras. Estos valores están en buena relación con los valores de espesor suministrados por el acelerador de partículas medidos por RBS y se ha comprobado mediante metalografía que el dorado puede llegar a tener ese espesor.

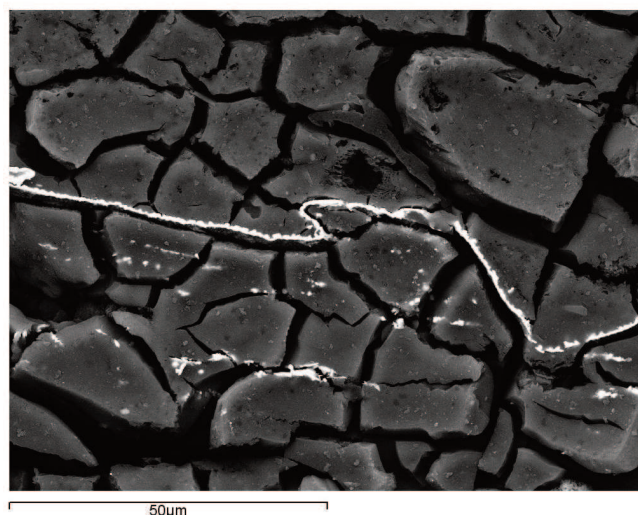


Figura 96. Micrografía de una sección de un dorado arqueológico de Calatrava la Vieja. En varios objetos la lámina dorada estaba arrastrada y deformada por la corrosión. Este tipo de dorado está en buena relación con el orden de magnitud calculado por el método para medir espesores de fluorescencia de rayos X.

CAPÍTULO 5: INSTRUMENTACIÓN DE ANÁLISIS LIBS

Resumen.

En este capítulo se van a abordar los aspectos técnicos de instrumentación de análisis LIBS. En primer lugar se dará una visión general del equipo y los componentes que lo constituyen individualmente. Después se pondrá a punto el método discutiendo los parámetros experimentales óptimos para caracterizar las señales correspondientes al cobre, oro y mercurio. Por último se abordarán los problemas derivados de analizar objetos con recubrimiento, así como la idiosincrasia específica de dorados arqueológicos.

5.1 Laser induced breakdown spectrometry LIBS

La técnica LIBS es una instrumentación relativamente no muy extendida. En la última década se están realizando cada vez más trabajos y se está implementando en cada vez más sectores, es quizás el sector espacial el pionero en utilizar esta instrumentación para el análisis in situ de las rocas en Marte. En el mundo de la arqueología se ha utilizado en pigmentos (128), cerámica (129, 130), vidrio (131) y metales (132-137). La restauración de materiales cuenta con menos trabajos pero también se va beneficiando de esta técnica para poder percibir problemas de deterioro de materiales (138, 139).

Esta técnica de análisis es un tipo de espectrometría de emisión atómica en la cual la muestra es excitada por un haz láser. El láser debe ser capaz de conseguir la absorción de su luz por la muestra introduciendo una cantidad muy elevada de energía. La muestra se ioniza superficialmente generando un plasma. Durante la relajación del plasma los átomos que lo forman emitirán la luz característica de la emisión de sus iones. Es precisamente esa radiación electromagnética la que debemos captar con ayuda de un colector. Luego, la luz característica del material se lleva a través de una fibra óptica hasta un espectrómetro, el cual la descompondrá con una red de difracción y pasará a una cámara de alta velocidad y alta resolución (ICCD) que captará la señal y la enviará a una CPU. Con la ayuda de un software específico podremos representar su espectro en función del número de cuentas recogidas por la

ICCD y la longitud de onda de la señal. En una fase posterior ese espectro debe analizarse en base a un método para obtener información útil que responda a la pregunta que originó el porqué del análisis.

Por lo tanto el sistema LIBS estará formado por los siguientes elementos:

- Láser.
- Sistema óptico.
- Muestra.
- Espectrómetro.
- Cámara ICCD.
- CPU, software.

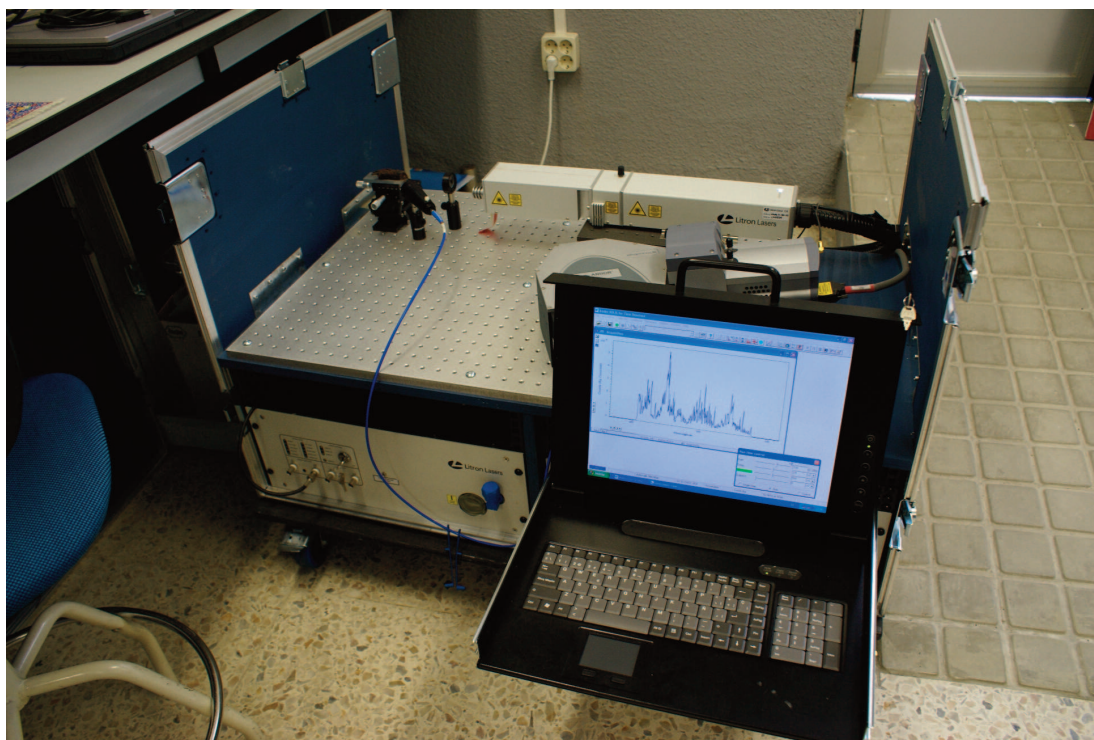


Figura 97. Instrumentación de análisis LIBS realizado una medida.

Para la realización del sistema de análisis se pueden adquirir los elementos por separado y más tarde montarse en un tablero óptico. La verdadera complejidad del sistema reside en la sincronización de las señales. Se hace necesario un software que sea capaz de sincronizar el pulso láser que viajará hasta excitar la muestra. La luz emitida deberá ser colectada por la cámara en un espacio de tiempo o retardo suficiente por la cámara ICCD para obtener un espectro que muestre líneas suficientemente intensas y que éstas estén resueltas. Si la sincronización es prematura obtendremos la luz del plasma y no la emisión atómica, en cambio si la sincronización es tardía, la emisión se habrá extinguido obteniendo una señal muy poco intensa o incluso no obteniendo señal en absoluto. El software utilizado es un paquete comercial de Solei proporcionado por la casa comercial Andor. Esta problemática será discutida con mayor profundidad en los epígrafes siguientes.

A continuación se tratará en detalle los distintos elementos elegidos para el montaje del equipo que nos ocupa:

5.1.1 Láser

Se utilizó un láser de fuente sólida Nd:YAG (1064 nm) con un adaptador para obtener su primer armónico a 532 nm. Por lo tanto la luz láser utilizada para la excitación está comprendida en el rango visible del verde. El láser utilizado es un láser comercial de la marca Litron.

El sistema de trigger es Q-Switch por lo tanto la duración del pulso será de

unas decenas de nanosegundos. La duración del pulso láser sobre la muestra va a influir en su capacidad de ablación. La respuesta de la temperatura del material frente al tiempo de irradiación en el orden de los microsegundos es una curva gaussiana, lo cual conlleva efectos térmicos sobre el material. En el caso de ser irradiado en el orden de los nanosegundos la curva de respuesta experimenta un calentamiento casi instantáneo y una relajación posterior con un decaimiento acusado, por lo tanto esto nos indica que la componente térmica del material es despreciable. La ablación y la penetración del daño a la muestra es menor en los láseres Q-Switch frente a los láseres de duración de pulso mayor. Esta característica va a ser muy deseable en un sistema LIBS, pues nos permite analizar pequeñas cantidades de muestra sin realizar un daño al objeto de Patrimonio cultural. Si queremos realizar un análisis de perfil de profundidad en el objeto también lo permite, ya que realizando un elevando número de pulsos iremos penetrando en la muestra. De esta forma, esta técnica pasará de ser una técnica de análisis superficial a ser una técnica de análisis masivo o bulk, siempre y cuando estemos dispuestos a realizar un pequeño daño en la muestra sólida.

La energía que utiliza el láser puede llegar a 100mJ, que no es mucho pero combinada con duraciones de pulso tan cortas tiene un gran poder de ablación. Lo normal no es trabajar con la energía total del láser sino atenuarla y trabajar con una fracción de energía con el fin de obtener una señal suficiente con el menor daño al objeto posible (140).

Se ha adaptado al sistema un láser rojo de apoyo cuya misión es de puntero. La introducción de este láser fue de gran ayuda para alinear el sistema óptico, así como para poder conocer el punto de análisis antes de proceder a la toma de señal.

5.1.2 Sistema óptico

El objetivo del sistema óptico consiste en llevar y focalizar el haz láser hasta la muestra y la luz emitida hasta el sistema colector.

Durante el montaje de la instrumentación se han probado dos posibles configuraciones. A continuación se describirán los dos sistemas ópticos.

Configuración A.

En esta configuración el haz láser pasará por una lente plano-convexa con 100mm de focal, cuya misión es focalizar el láser en la muestra. El colector se encuentra a 25mm del plasma a 45°. El colector está equipado con una lente propia plano convexa de 100mm de focal que concentrará la luz capturada en la fibra óptica.

Configuración B.

En esta configuración el haz láser chocará con un primer elemento óptico que es un espejo dicróico a 532 nm. Este espejo solo refleja la luz con una longitud de onda de 532 nm correspondiente al láser dejando pasar a su través todas las demás longitudes de onda. El espejo se encuentra dispuesto a 45°

con la fuente láser. Existe un inconveniente ya que la luz láser se refleja en la cara anterior y posterior del espejo obteniendo dos rayos separados.

Una vez deflectado el haz pasará por una lente plano-convexa con 100mm de focal para focalizar el haz y eliminar el efecto de desdoblamiento mencionado con anterioridad. La muestra se encontrará a 100mm de la lente donde se producirá la ablación.

La luz emitida por la muestra entonces atravesará la lente plano-convexa y el espejo dicróico sin variar su trayectoria para llegar al colector. El colector está equipado con una lente propia plano convexa de 100mm de focal que concentrará la luz capturada en la fibra óptica.

La configuración B tiene más elementos y por tanto la alineación del sistema se complica, pero se pretenden introducir mejoras respecto a la configuración A.

La primera es que al reflejar el haz láser podemos analizar objetos de gran tamaño sin tener que mover el láser.

La segunda mejora es que el colector estará alineado a 180° de la muestra, lo cual simplifica la repetibilidad de los experimentos, ya que la configuración de 180° es más fácil de conseguir sin error que los teóricos 45° de la configuración A.

La última mejora es que al alejar el colector de la muestra, se pretende que entre más cantidad de luz emitida por la muestra, aunque no esté focalizada. El propio colector posee una lente plano-convexa que la focalizará en la fibra óptica. Si bien, al alejar el detector la señal disminuirá con el cuadrado de la distancia.

5.1.3 Muestra

Si la muestra es de pequeño tamaño, se colocará sobre una mesa micrométrica con movilidad en los ejes XYZ. Esto permite, junto con el láser rojo de apoyo, seleccionar el punto de análisis con gran precisión.

Si la muestra es de gran tamaño, como podría ser una estatua o la fachada de un monumento, se utilizará una configuración óptica con un espejo dicróico para deflecar el haz láser fuera de la mesa de análisis. En este caso utilizará la configuración óptica B.

La naturaleza de la muestra a analizar también va a influir en la eficacia de la generación del plasma, ya que está relacionado con la intensidad de las líneas de emisión atómicas producidas en su relajación. El plasma se origina por la interacción luz-materia, por lo tanto es lógico que dependa tanto de la característica de la luz láser como de la naturaleza de la muestra. Respecto a la luz láser los factores que influyen son la cantidad de energía de láser y el diámetro del spot. La combinación de estos dos parámetros nos dará una fluencia o densidad de energía (energía por unidad de superficie). Pero

también está relacionada con la duración del pulso láser como hemos comentado cuando tratamos el sistema Q-Switch. En el sistema de análisis LIBS los factores del haz láser serán los más fijos posibles para obtener repetibilidad. Fijaremos el spot y la duración del pulso y sólo dejaremos la energía como grado de libertad para ajustar la obtención de la mejor señal respecto a la naturaleza de la muestra.

La muestra va a influir en la formación del plasma según varios factores. El más importante es la reflectancia. Esta propiedad física consiste en la capacidad de reflejar un porcentaje de luz. Por lo tanto cuanto mayor es la reflectancia menor es la energía absorbida por la muestra, que al fin y al cabo va a ser la responsable de romper la materia generando un plasma más o menos eficaz. Otros factores que influirán serán el color y la textura de la superficie, cuanto más pulida sea ésta más luz reflejará.

Según las características físicas de la muestra se generará un plasma más débil o intenso ante el mismo haz láser. Frente a un mismo material se irá variando la energía del láser para obtener el plasma más eficiente causando el menor daño al objeto.

5.1.4 Espectrómetro

La luz de emisión característica de nuestra muestra es colectada y viaja a través de una fibra óptica hasta llegar a un espectrómetro de marca Andor. El espectrómetro va equipado con una red de difracción responsable de

descomponer la luz. Se han adquirido dos redes de difracción distintas. Una de 600nm y la otra 1200nm. La diferencia entre ellas consiste en la amplitud del rango espectral que podemos capturar. La ventaja de tener una ventana de observación de la luz mayor es que se podrán identificar más líneas espectrales en cada análisis, pero esto conlleva una menor resolución espectral, lo cual quiere decir que dos líneas que se encuentren muy juntas se verán en el espectro como una sola señal.

La idea con la que se adquirieron dos redes de difracción es la siguiente: Cuando queremos realizar un análisis semi-cuantitativo de un elemento que conocemos que existe en la muestra pondremos la red de difracción con mayor resolución y menor campo espectral. En cambio, si nos enfrentamos a una muestra de composición desconocida y queremos caracterizarla cualitativamente pondremos la red de difracción de menor resolución y mayor campo espectral para poder obtener un mayor número de líneas.

Independientemente de la red elegida, el espectrómetro tiene un tornillo micrométrico que permitirá orientar esta red para mover la ventana espectral dentro del espectro de la luz visible. Mover la red de difracción nos permitirá inspeccionar en su totalidad el espectro de luz emitida por la muestra, pero se hace necesario calibrar el espectrómetro cada vez que nos movamos y cambiemos la región espectral de análisis. La calibración se realiza mediante una lámpara calibrada de mercurio, cuya longitud de onda e intensidad de las líneas son conocidas.

El último factor a tener en cuenta en el espectrómetro es la rendija de difracción. Esta rendija se puede variar con otro tornillo micrométrico y va a ser responsable de la resolución de las líneas espectrales. Un valor estándar es de 50 micrómetros y con él conseguiremos buenas resoluciones, si bien en cada caso particular se hace necesario un ajuste fino para mejorar la señal.

5.1.5 Cámara ICCD

La cámara digital deberá ser capaz de captar luz a alta velocidad, por lo tanto se ha adquirido una cámara de alto coste, siendo este elemento el más caro de la configuración elegida. La cámara trabaja a -20 grados centígrados con un sistema propio de refrigeración (sistema Peltier) para evitar ruido de fondo y mejorar la resolución. La cámara utilizada es un Star de Andor capaz de capturar imágenes de nanosegundos de duración y está sincronizada con el láser mediante un software de la marca comercial.

5.2 Generación y extinción del plasma

La muestra a analizar va a ser capaz de absorber una gran cantidad de energía láser en tiempos de nanosegundos. Como la muestra no es capaz de disipar esa energía en tiempos cortos en forma de calor, la excitación que sufre lleva a la superficie de la muestra a liberar la energía en forma de electrones libres e iones que escapan al medio. Realmente lo que está sucediendo es la formación de un plasma. La definición de plasma es un gas ionizado pero

eléctricamente neutro y se ajusta al fenómeno superficial de la ablación. Durante la formación, vida y extinción del plasma, se emite una gran cantidad de energía y esto lleva a que la señal captada por la cámara ICCD se sature; por lo tanto se hace necesario conocer el tiempo de vida del plasma para ajustar el retardo de la captación de la señal y excluirlo de la medida.

Para hacernos una idea de las especies que pueden emitir en un plasma se pone como ejemplo una hipotética muestra formada por tres componentes A, B, C. Este tipo de muestras son muy normales cuando tratamos con objetos arqueológicos, ya que la tecnología utilizada en la Antigüedad no realizaba pasos de refinado durante la elaboración del objeto. Si estamos caracterizando la superficie de un objeto es muy probable que analicemos la pátina o conjunto de óxidos estables que suelen estar mezclados con elementos y metales procedentes del contenedor geológico donde ha permanecido el objeto durante siglos. Por lo tanto, cabe esperar que las muestras utilizadas sean muy heterogéneas.

Los procesos de colisión-radiación en un plasma formado a partir de una muestra de estas características son:

Procesos que involucran electrones:

Ionización	$e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^-$
Excitación	$e^- + A \rightarrow A^* \rightarrow e^- + A + h\nu$
Ionización Penning	$e^- + A^* \rightarrow 2e^- + A^+$
Scattering elástico	$e^- + A \rightarrow e^- + A$
Disociación	$e^- + AB \rightarrow e^- + A + B$
Ionización disociativa	$e^- + AB \rightarrow 2e^- + A^+ + B$
Atrapamiento disociativo	$e^- + AB \rightarrow A^- + B$
Recombinación	$e^- + A^+ + B \rightarrow A + B$

Procesos que involucran iones:

Intercambio de cargas	$A^+ + B \rightarrow A + B^+$
Scattering elástico	$A^+ + B \rightarrow A + B^+$
Ionización	$A^+ + B \rightarrow A^+ + B^+ + e^-$
Excitación	$A^+ + B \rightarrow A^+ + B^* \rightarrow A^+ + B + h\nu$
Recombinaciones	$A^+ + e^- + B \rightarrow A + B$
Disociaciones	$A^+ + BC \rightarrow A^+ + B + C$
Reacción química	$A + BC \rightarrow C + AB$

La pregunta inmediata es qué diferencia la emisión del plasma con la emisión de las líneas características, ya que ambas emisiones proceden de la excitación de la muestra. En el tratamiento semiclásico formulado por Bohr,

los electrones orbitan de forma circular alrededor del núcleo y la energía de las órbitas depende del número cuántico principal n de la siguiente forma:

$$E_i = R / n^2$$

siendo la energía de Rydberg $R = m_e/2 (e^2 / 4\pi \epsilon_0 \hbar)^2 = 13.6 \text{ eV}$

La emisión de las líneas características dependerá de las desexcitaciones permitidas entre niveles:

$$E_j - E_i = hu = R ((1/n_j^2) - (1/n_i^2)) \quad \text{siendo } n_j > n_i$$

Pero es importante que nos demos cuenta de que en la mecánica cuántica propiamente dicha existen muchos valores posibles de momento angular l para cada número cuántico principal n . En mecánica cuántica tratamos con la función de onda de cada orbital ψ y podemos definir la densidad de energía de la radiación de la frecuencia ν como la energía por unidad de volumen.

Por consiguiente la probabilidad de transición para $E_j - E_i = hu$ será la densidad de energía a esa frecuencia multiplicado por el coeficiente de Einstein B_{ji} , de la forma:

$$\text{probabilidad de transición} = \rho(\nu_{ij}) B_{ji}$$

dónde $B_{ji} = 8\pi^3 S_{ij} / 3h^2 4\pi \epsilon_0$

siendo S_{ij} la magnitud cuadrada del “elemento de la matriz” del momento dipolar atómico:

$$S_{ij} = \left| \int \varphi^i e r \varphi^j d^3r \right|^2$$

Las reglas de selección para las transiciones por radiación dipolar electrónica permitidas nos dicen que sólo ocurrirán las transiciones en las que S_{ij} sea distinto a cero.

Cuando los estados de energía superior e inferior del electrón son estados enlazados, la emisión de radiación ocurre como una línea estrecha discreta a la frecuencia específica ν_{ij} . La radiación en línea es característica de un elemento concreto y es la base del análisis LIBS. Sin embargo, también se pueden dar transiciones entre estados enlazados y estados de electrones libres, como ocurre durante un plasma. En el caso de una transición a niveles de energía inferiores, este sería un proceso de recombinación en el cual el átomo inicialmente ionizado se recombina con un electrón libre emitiendo el exceso de energía en forma de un fotón electromagnético ($h\nu$) y formando un átomo compuesto. En este caso, dado que existe una variedad continua de energías cinéticas posibles para el electrón libre (a diferencia de la situación con un estado superior enlazado) se genera un espectro continuo de radiación electromagnética en el proceso. Es ésta la explicación de por

qué el plasma emite como un ruido o fondo continuo que puede enmascarar las emisiones características de la muestra, por lo tanto es necesario conocer cuánto dura la emisión de plasma (asociada a electrones libres) para excluirla del análisis y captar sólo la emisión producida por la relajación de electrones entre estados energéticos enlazados.

Para caracterizar la duración del plasma se ha escogido una muestra de un solo componente: una placa de cobre de pureza electrolítica. Se fijarán los parámetros del instrumento y se irá variando el retardo de la adquisición de la cámara para conocer el tiempo de vida del plasma.

Condiciones del experimento.

Muestra:

placa de cobre electrolítico.

Láser:

Q-Switch, 532 nm

Energía atenuada al 56%. Equivalente a 15mJ

Repeticiones: 1Hz

Espectrómetro:

Red de difracción 1200nm

Rendija (resolución): 50 μm

Ventana de longitudes de onda: se ha trabajado en píxeles.

Cámara ICCD:

Ganancia: 150

Retardo: variable (2,3 - 3,5 μs)

Ancho de ventana TTL: 500 μs

Modo de adquisición: Acumulado 10 disparos

Corrección de fondo: Sí

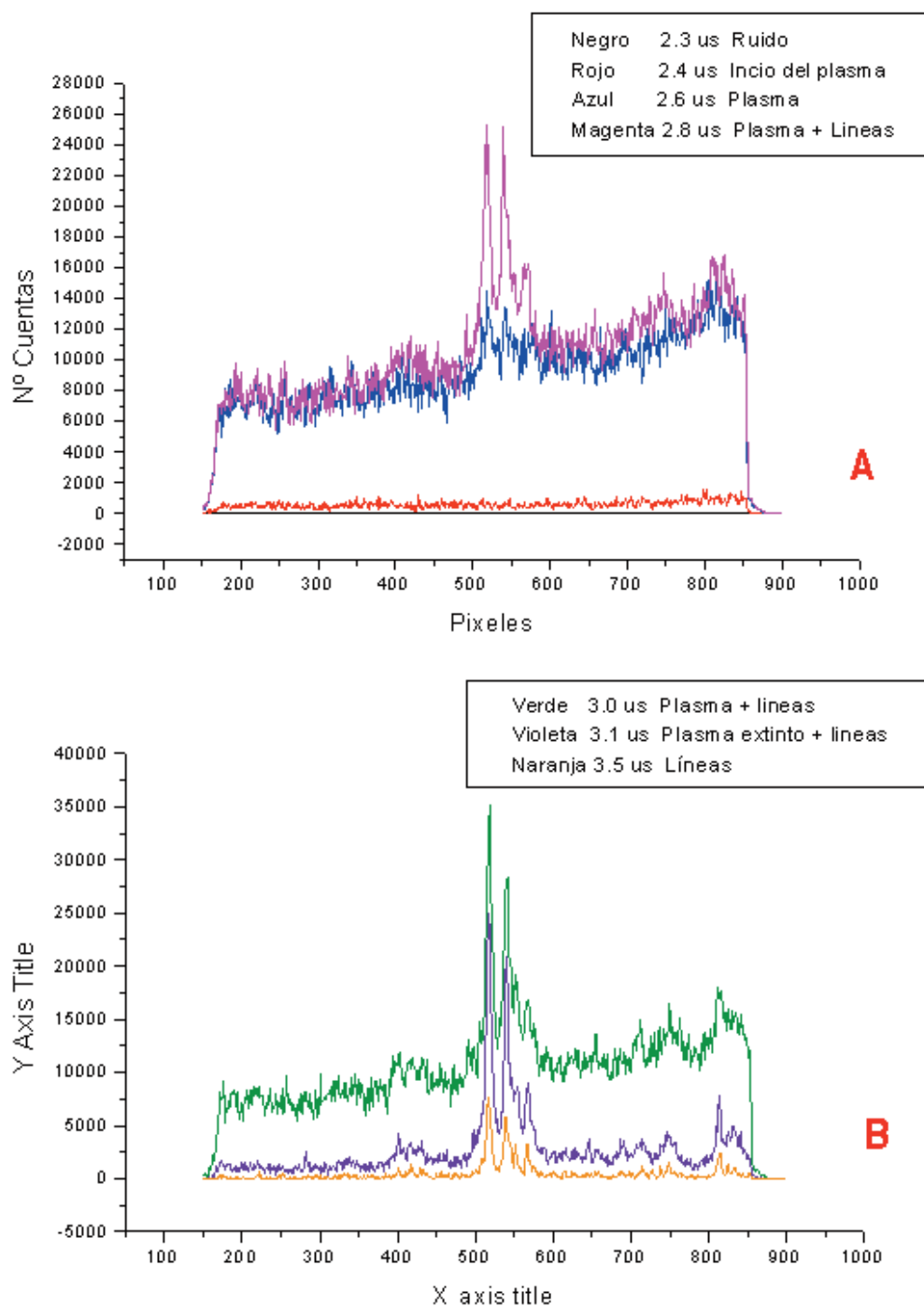


Figura 98. Resultados del experimento de variación de retardo para localizar el momento de máxima señal con relación al fondo o relajación del plasma.

La figura 97a muestra los espectros adquiridos durante la formación del plasma. Se aprecia que a 2,3 μs (negro) no se produce ninguna emisión, estamos ante el ruido de fondo del instrumento, mientras que a 2,4 μs (rojo) comienza a formarse el plasma y a 2,6 μs (azul) está emitiendo a máxima intensidad. Tan sólo a 0,1 μs (magenta) después el plasma sigue teniendo la misma intensidad pero aparecen las emisiones características del cobre en forma de líneas estrechas que destacan sobre el fondo del plasma.

La figura 97b muestra los espectros adquiridos durante la extinción del plasma. La emisión de mayor intensidad de plasma y líneas características dura 0,3 μs (verde) y a 3,1 μs (violeta) la emisión de plasma ha disminuido en gran medida y se mantienen las líneas características. Éstas son muy intensas, pero desgraciadamente el fondo producido por el plasma puede enmascarar líneas poco intensas, así que éstas no son las condiciones idóneas que buscamos. Es a 3,5 μs (naranja), tan sólo a 0,4 μs después cuando la señal del plasma es comparable al ruido y siguen emitiéndose las líneas características de la muestra. Es en este momento cuando podemos asegurar que el plasma se ha extinguido completamente y sólo obtenemos las señales de desexcitación de los iones generados a los niveles fundamentales.

La conclusión de este experimento es que el plasma tiene un tiempo de vida de 1,1 μs . Comienza a partir de 2,4 μs y a 2,8 μs empieza la emisión de las líneas características del material y se extingue el plasma a los 3,5 μs . A partir de este momento nos encontramos únicamente los procesos de emisión

atómica característicos del material estudiado (relajación).

5.3 Generación y extinción de líneas características

Como se ha comentado en el apartado anterior la generación de las líneas características se producen durante la vida del plasma. Cuando el plasma es más intenso se emiten las líneas características más intensas, pero éstas van decayendo según transcurre el tiempo. En este apartado se realizará un estudio de cómo se van extinguiendo las líneas para poder conocer cual es el retardo entre el disparo láser y la captación de señal óptimo para obtener la máxima señal de las líneas características.

El experimento consiste en variar el retardo de forma creciente y analizar el área de cuentas bajo las líneas características. También se ha realizado el estudio frente al máximo de las líneas. Se ha realizado sobre dos materiales distintos, el primero es mono componente, una probeta de cobre de pureza electrolítica. El segundo es una probeta de oro utilizado en el campo odontológico para los implantes dentales. Cabe esperar que sea mayoritariamente oro pero puede tener otros elementos. El análisis siguiente demuestra que en la ventana espectral observada se aprecian las líneas características del Au, Ag y Cu. Así que utilizaremos todos estos elementos para realizar el estudio del decaimiento de las líneas espectrales temporalmente. La identificación de los elementos se tratará posteriormente.

Condiciones del experimento.**Muestra:**

Muestra M-I placa de cobre electrolítica.

Muestra M-II prótesis odontológica, al menos contiene Au, Ag, Cu.

Láser:

Q-Switch, 532 nm

Energía atenuada al 40%. Equivalente a 10mJ

Repeticiones: 1Hz

Espectrómetro:

Red de difracción 1200nm

Rendija (resolución): 50 μm

Ventana de longitudes de onda: 285-360 nm.

Cámara ICCD:

Ganancia: 150

Retardo: variable (2,25 - 11 μs)

Ancho de ventana TTL: 500 μs

Modo de adquisición: Acumulado 10 disparos

Corrección de fondo: Sí

Las figuras 99a y 99b confirman el momento de desaparición de la radiación de fondo del plasma. Comparando la figura 100a correspondiente al experimento M-I y la 100b correspondiente al experimento M-II, podemos ver la coincidencia de los picos del cobre y la aparición de picos en 99b correspondientes a otros elementos. Se ha trabajado con la línea a 325,14 nm del cobre, la línea a 338,59 nm de la plata y la línea a 312,81 nm del oro.

La figura 100a muestra la representación de las áreas de las líneas características frente al retardo en μs y la figura 99b muestra la representación de los máximos de las líneas frente al retardo. Ambas figuras poseen un comportamiento similar y no gaussiano. Se aprecia que el comportamiento de la emisión es independiente del elemento, ya que la tendencia de la curva es la misma para Au, Ag y Cu. La cinética de emisión

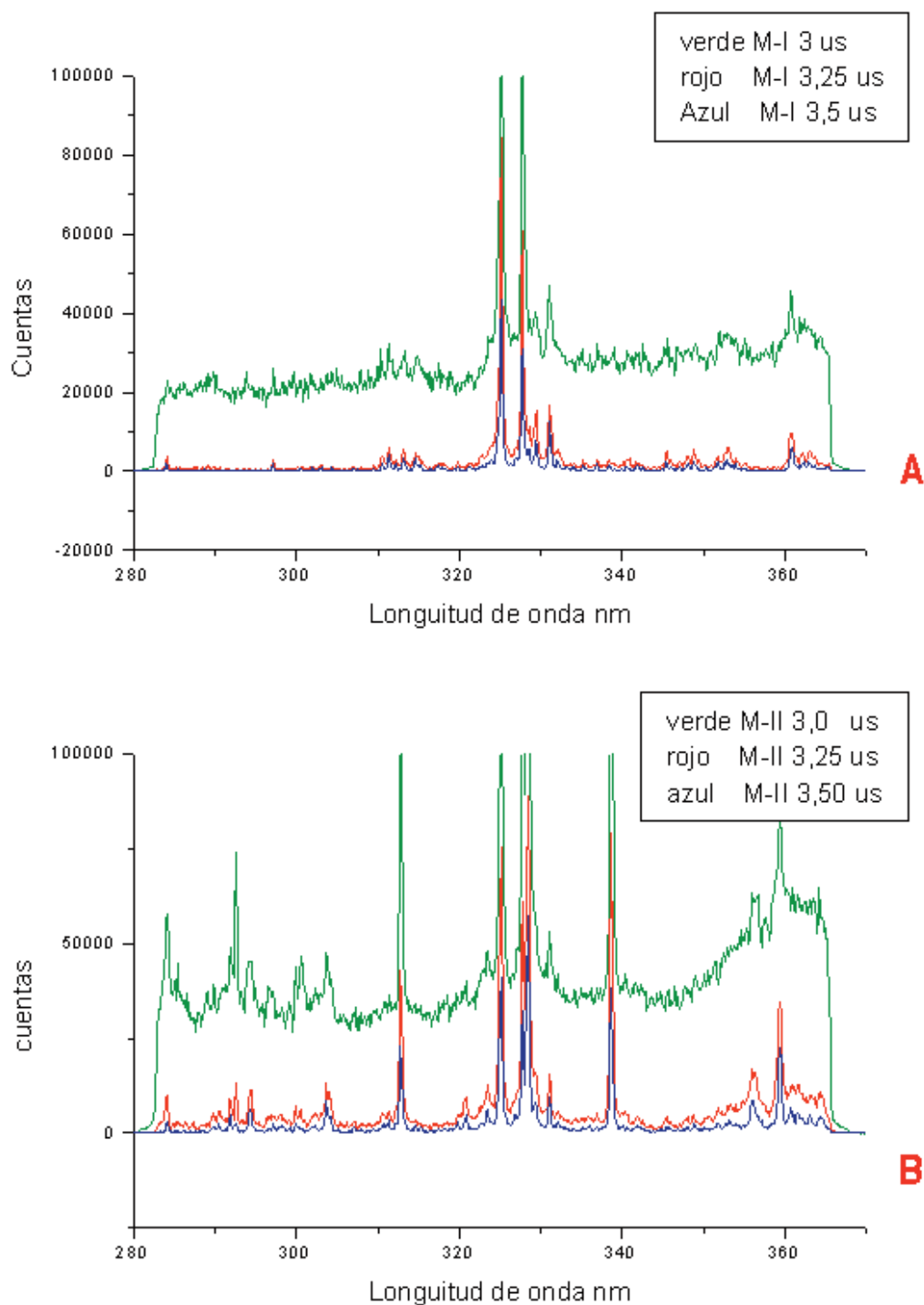


Figura 99. Espectros resultantes del experimento para obtener el retardo de la máxima señal de las líneas características de la desexcitación de los elementos en estado de alta energía.

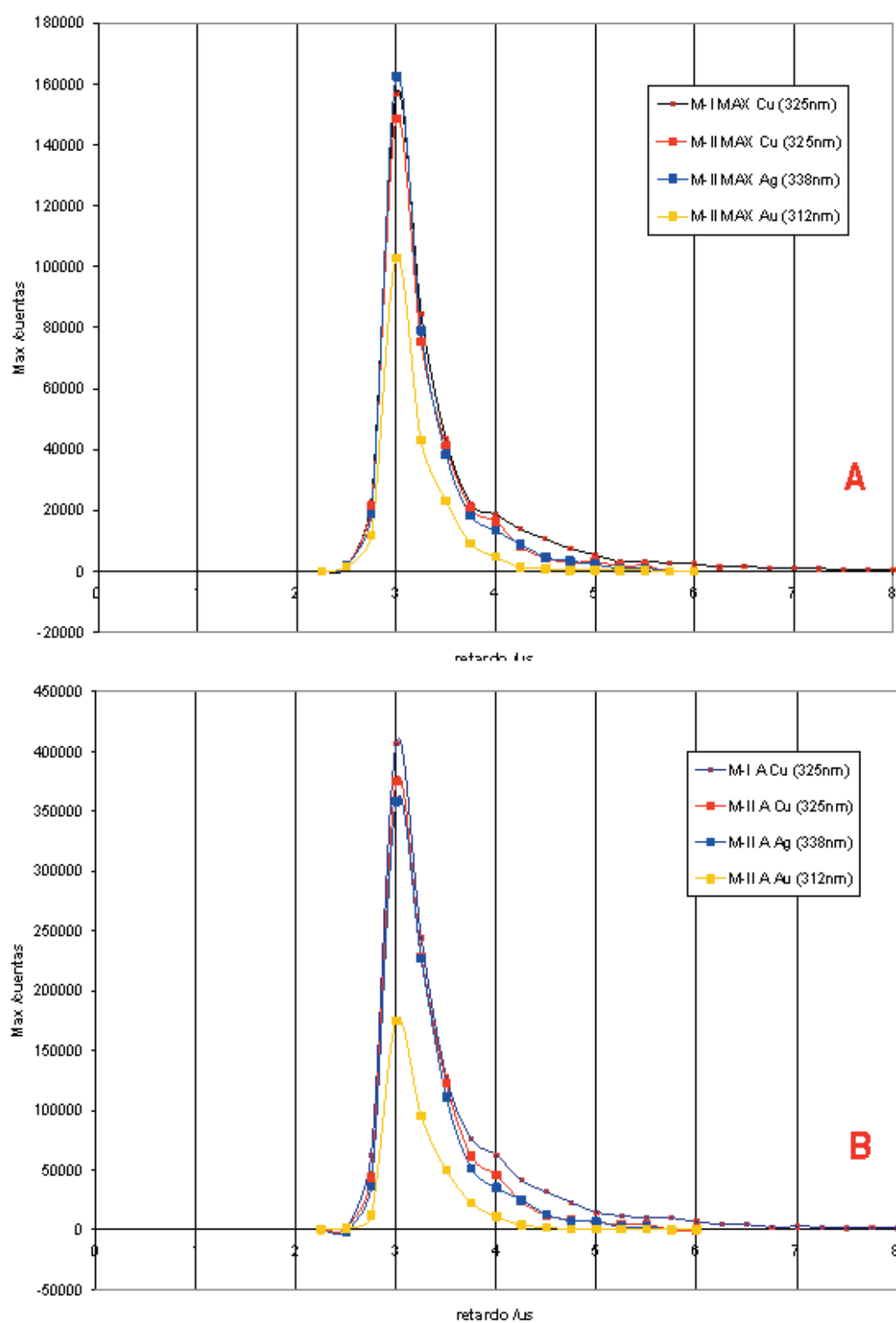


Figura 100. Representación del área debajo de la señal de distintas líneas del cobre y la plata y su comparación con la representación del número de cuentas máximas de las mismas líneas.

atómica tiene una primera etapa que empieza a los 2,75 μs dónde una gran cantidad de iones emiten hasta llegar a un máximo de emisión 0,25 μs después. Este momento coincide con el máximo de emisión del fondo del plasma. A partir de ese momento, en una segunda etapa, la población de átomos excitados decae de forma exponencial entre 3 y 3,75 μs . Una tercera etapa de extinción empieza a los 3,75 μs en la que queda una pequeña población de iones que tarda hasta los 6 μs en extinguirse. A partir de ese momento puede considerarse que ya no se produce la emisión de líneas características.

Como hemos comprobado en el experimento anterior, el plasma se extingue completamente a los 3,5 μs momento en el cual podremos capturar la señal de las líneas características y, como la intensidad de las líneas decae con el tiempo, podemos concluir que el mejor momento para capturar la señal es a los 3,5 μs independientemente del elemento que vayamos a buscar.

La comparación entre las gráficas 100a y 100b muestra que el pico característico de la plata a 338 nm es más alto que el del cobre a 325 nm, pero el análisis del área bajo la curva de la señal muestra que posee más cuentas el pico del cobre, es por tanto más ancho. Esta reflexión nos lleva a pensar en que para comparar picos, sobretodo de cara a un análisis semicuantitativo, es necesario tener en cuenta el área y no la altura. Una vez más se hace imprescindible evitar la emisión de plasma que introduciría un área en la base del pico anómala falseando el número de cuentas. Si por

algún motivo fuera necesario tratar picos en su máxima intensidad de emisión con un retardo de análisis de 3 μs entonces habría que tener en cuenta la altura máxima, pues el error introducido sería menor. De todas formas, se evitará esta situación siempre que se pueda.

La conclusión de este experimento es que debido a que el decaimiento de la señal es exponencial e independiente del elemento, se debe fijar el retardo a 3,5 μs ya que es el momento de máxima señal y máxima área debajo de los picos cuando el plasma se ha extinguido.

5.4 Calibración del sistema

El calibrado de la longitud de onda se realiza con una lámpara de mercurio comercial. Para ello se coloca en el espectrómetro la red de difracción que vayamos a utilizar y se adquiere la señal de la luz de mercurio. Con el tornillo micrométrico que mueve la red de difracción ajustaremos la región de interés para nuestro análisis. Se identifican los picos del mercurio y se asignan las longitudes de onda a los píxeles de la cámara ICCD. Por último, con los picos identificados y asignados se realiza una correlación lineal para identificar cada canal de la cámara con su correspondiente longitud de onda.

Esto quiere decir que para calibrar se hace necesario conocer previamente cuál es la región de interés o ventana de longitudes de onda en las que se encuentra el elemento que se va a buscar en el análisis. Además nos

encontramos con el problema de que existen regiones espectrales donde no hay transiciones de la luz de mercurio y por tanto no podemos calibrarlas.

Para salvar esta limitación se han realizado una serie de análisis previos de varios elementos de interés arqueológico basándose en las señales más intensas recibidas y en la probabilidad teórica de transición de las líneas. Una vez identificadas las señales más características de cada metal y contrastadas con las transiciones más probables, podemos calibrar esa región del espectro mediante la misma herramienta del software comentada para la lámpara de mercurio. Asignaremos las longitudes de onda conocidas a los píxeles de la cámara donde se encuentran las señales características obtenidas y el software realizará una correlación lineal asignando a todos los píxeles su longitud de onda. Esta información se guarda en un archivo de configuración. Por lo tanto cuando busquemos ese elemento o queramos realizar un análisis en la región espectral indicada sólo tendremos que ajustar la red de difracción en la misma posición que la calibrada con anterioridad y utilizar el fichero de configuración creado para cada región espectral.

Esta sistemática de trabajo conlleva un esfuerzo previo para caracterizar las regiones espectrales más importantes de los principales elementos utilizados en arqueometría. Los siguientes epígrafes muestran los resultados de la calibración y la adquisición de los espectros característicos.

Condiciones de los experimentos**Muestra:**

Todos los siguientes estudios y espectros se han tomado con estas condiciones.

Láser:

Q-Switch, 532 nm

Energía atenuada al 40%. Equivalente a 10mJ

Repeticiones: 1Hz

Espectrómetro:

Red de difracción 1200nm

Rendija (resolución): 50 μ m

Ventana de longitudes de onda: 285-360 nm; algunos espectros muestran una ventana de 200-100 ya que son el resultado de la adición de varios espectros.

Cámara ICCD:

Ganancia: 150

Retardo: variable 3,5 μ s

Ancho de ventana TTL: 500 μ s

Modo de adquisición: Acumulado 10 disparos

Corrección de fondo: Sí

5.5 Estudio del cobre

El objetivo es caracterizar la emisión atómica del cobre con las condiciones instrumentales obtenidas en los apartados anteriores. Se utilizará la red de difracción de 1200 nm para obtener mayor resolución, aunque la ventana espectral es aproximadamente de 80 nm. Se realizará un barrido tomando los espectros consecutivos desde la región del visible hasta la región de infrarrojo cercano. Finalmente se calibrará la región espectral en base a los valores teóricos de las transiciones permitidas. Una vez realizados estudios similares de los metales más importantes podremos elegir la región común con líneas características de los elementos buscados en una muestra problema.

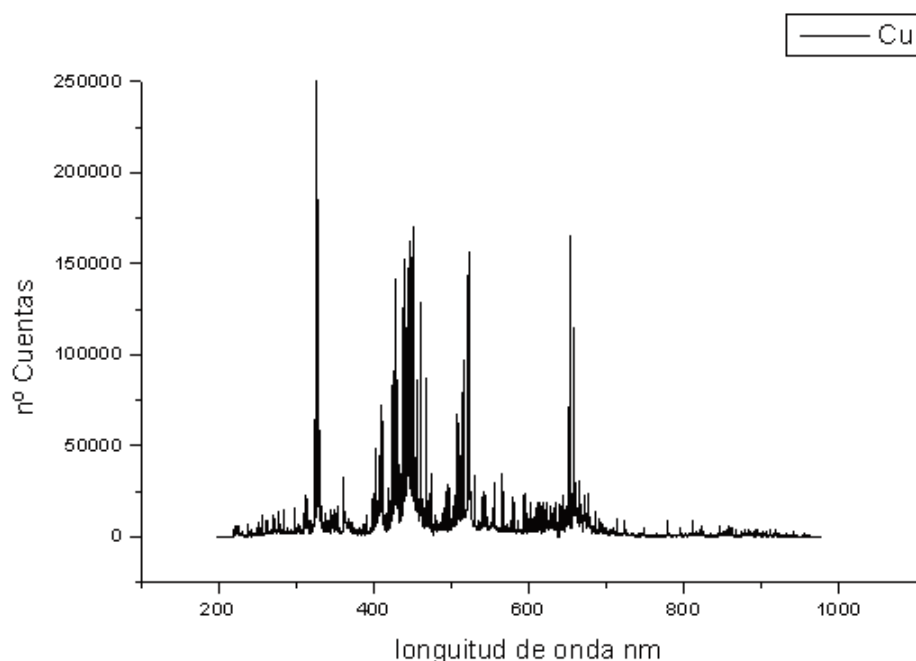


Figura 101. Espectro del cobre en todo el rango que permite el instrumento, desde el ultravioleta hasta el infrarrojo.

El espectro posee varios máximos de emisión en el visible y no se aprecian señales significativas en la región más próxima al infrarrojo como era de esperar en un metal de transición, donde sus electrones de valencia se encuentran en orbitales tipo d. El espectro muestra cuatro regiones de interés:

La **región A**, que comprende entre 250 y 350 nm, posee dos líneas muy intensas características del cobre.

La **región B** comprende entre 400 y 470 nm. En ella hay una gran cantidad de señales intensas, si bien la relación entre las intensidades puede dar idea de una forma tipo huella dactilar, el excesivo número de líneas podría enmascarar líneas de otros elementos en muestras multicomponentes. Ésto

no la hace recomendable como ventana espectral para confirmar la presencia de cobre.

La **región C** comprende entre 500 y 530 nm. Presenta tres líneas con intensidades crecientes. Esta zona, que comprende el verde, podría ser una ventana espectral útil para la identificación del cobre.

La **región D** comprende entre los 600 y 650 nm. Muestra dos líneas intensas de emisión.

La tabla X recoge los picos que se han designado como característicos y servirán para la identificación del cobre y calibración. La tabla, además, correlaciona los picos escogidos con la base de datos del National Institute of Standard (NIST). La conclusión de este estudio es que la ventana espectral

Línea exp.	Base de datos	Error	Región
324,80	324,75	0,05	A
327,33	327,39	0,06	A
510,26	510,554	-0,29	C
515,14	515,32	-0,18	C
521,96	521,82	0,14	C
652,17	¿?	-	D
657,26	¿?	-	D

Tabla XX. Picos de emisión característicos del cobre.

idónea para identificar el elemento cobre es la zona A.

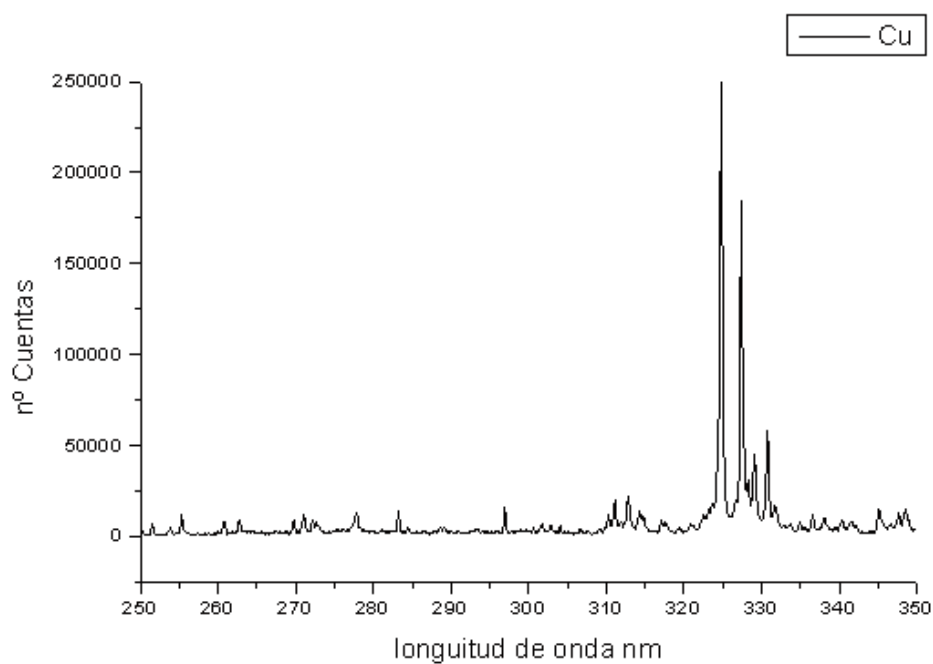


Figura 102. Región A del cobre.

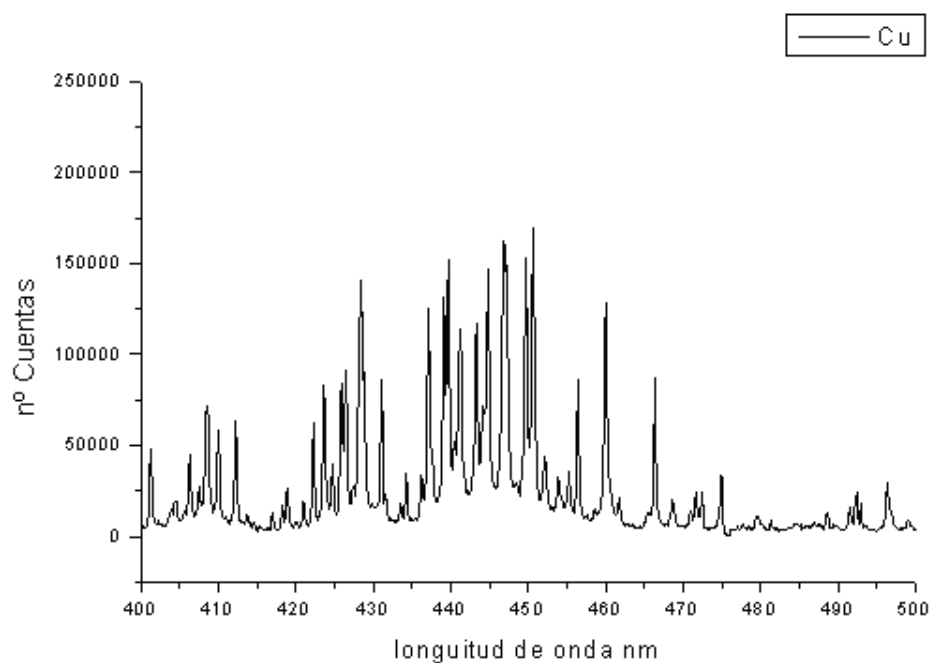


Figura 103. Región B del cobre.

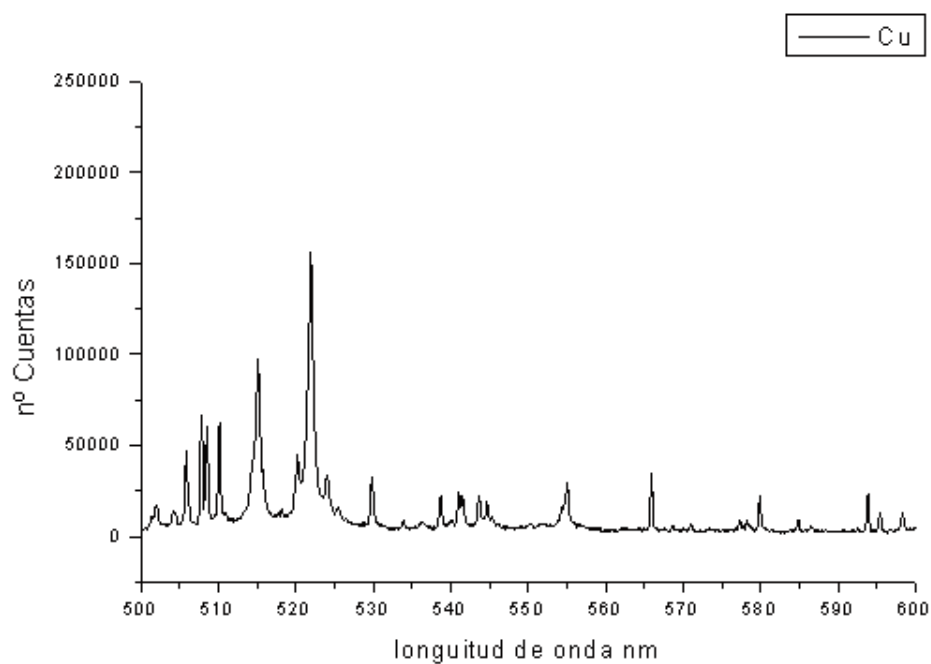


Figura 104. Región C del cobre.

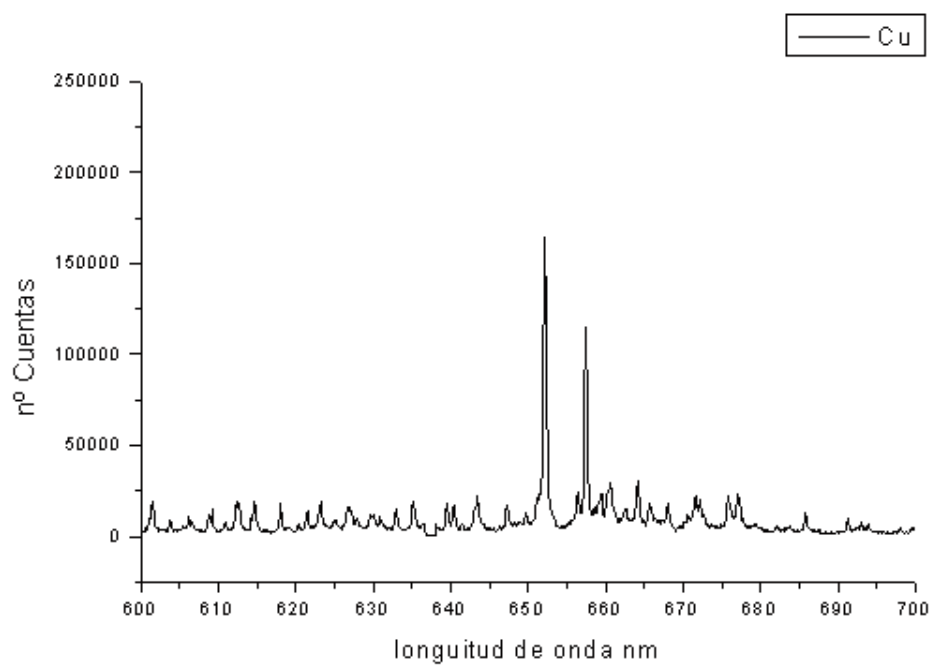


Figura 105. Región D del cobre.

5.6 Estudio de los dorados.

A continuación se muestran los espectros recogidos en la zona A del oro y mercurio. El oro obtenido como patrón procede de una aleación de cobre y oro.

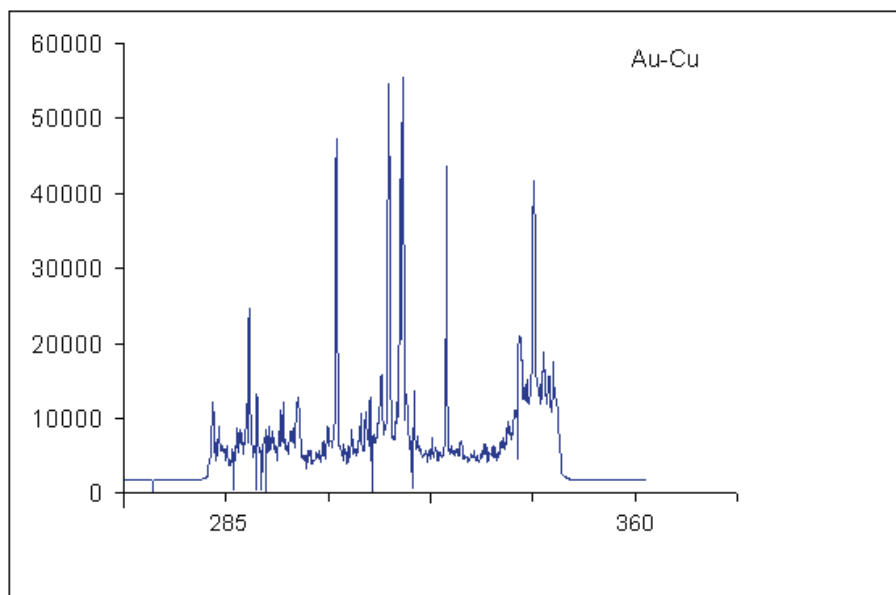


Figura 106. Región A de la aleación oro-cobre.

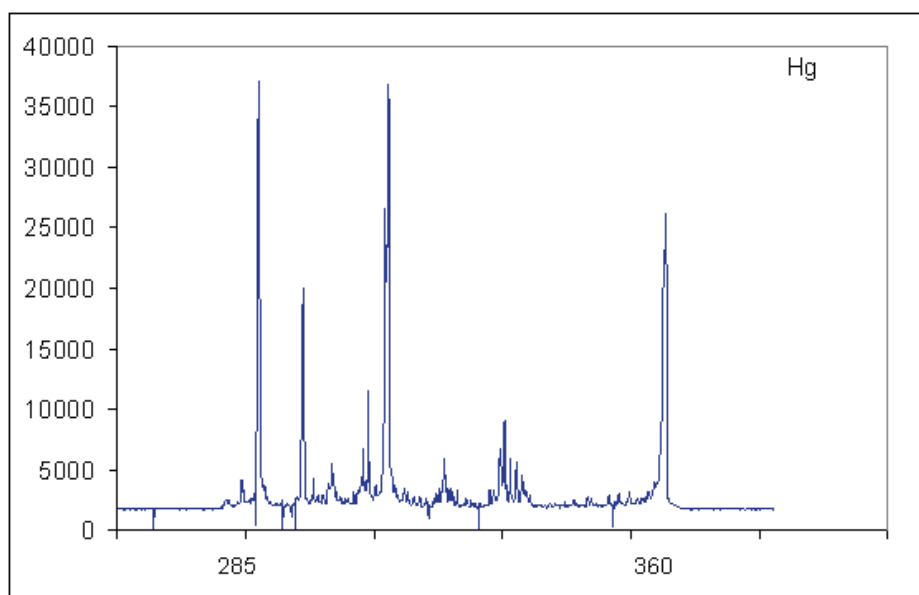


Figura 107. Región A del mercurio

Señal nm	Elemento
324,80	Cu
327,33	Cu
330,89	Cu
292,44	Au
338,46	Au
359,22	Au
416,24	Au
220,37	Hg
297,55	Hg
313,4	Hg
365,4	Hg

Tabla XXI. Señales características cercanas a la región A del cobre, del oro y del mercurio.

5.7 Otros estudios de interés para el análisis de metales arqueológicos

En este apartado se muestran los espectros de la zona A de otros metales patrón para el reconocimiento de las líneas características. Además se muestran los espectros completos (zonas A-D) del cinc y el plomo

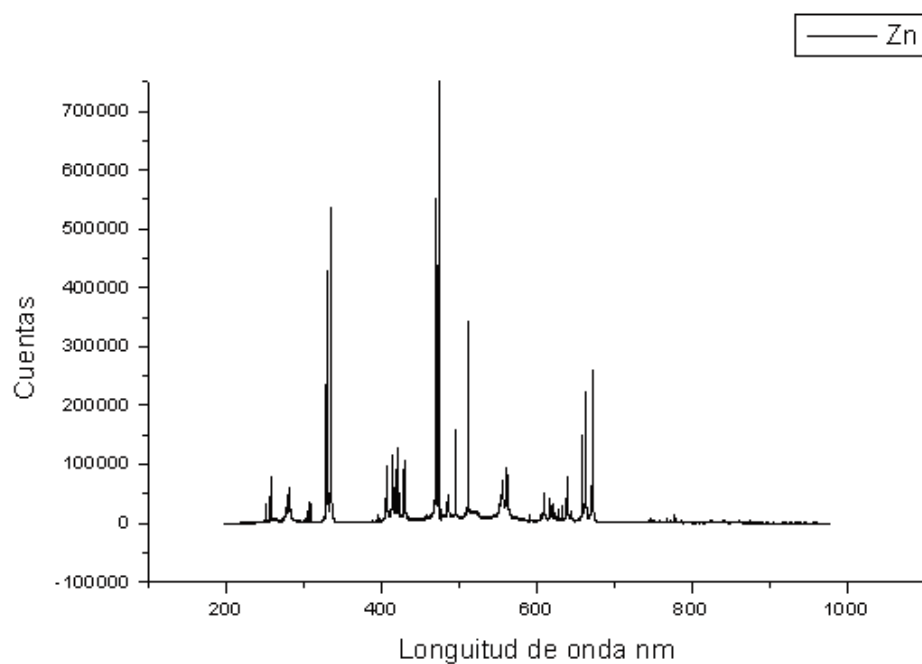


Figura 108. Regiones A-D del cinc.

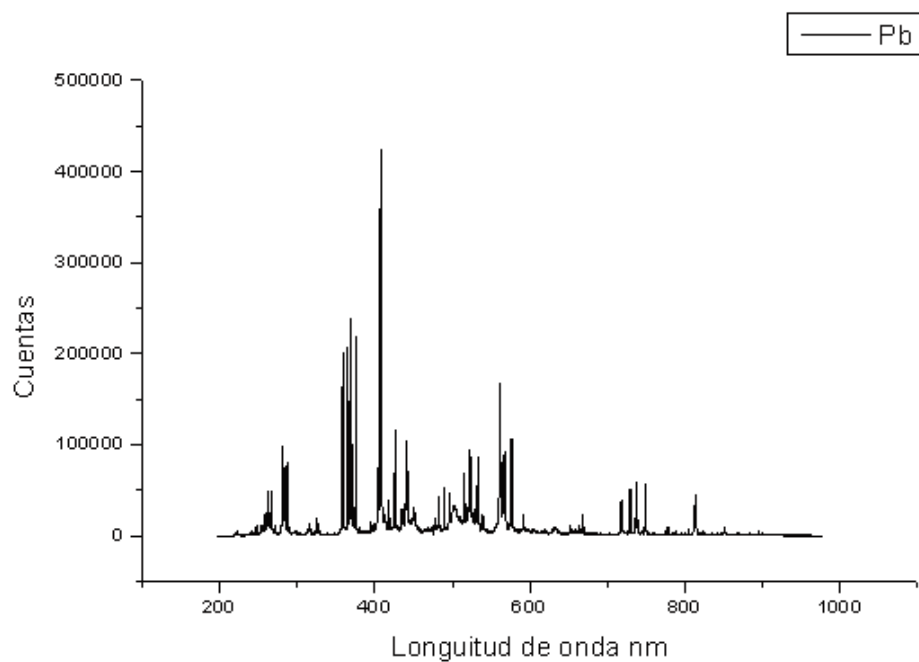


Figura 109. Regiones A-D del plomo.

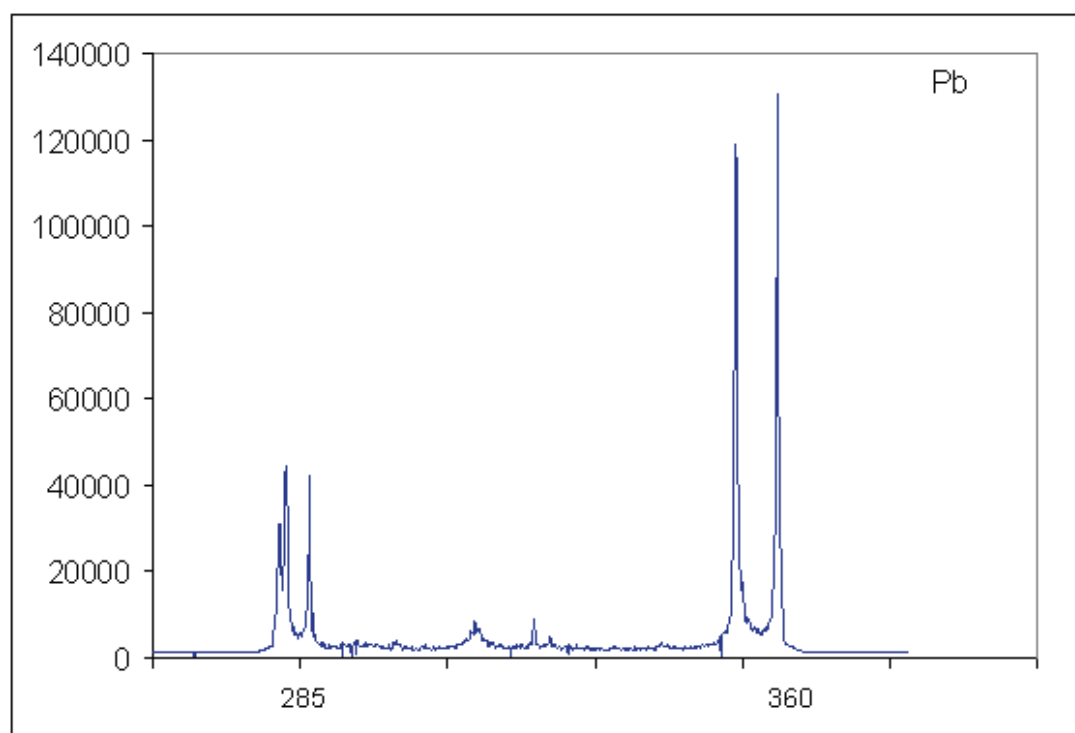


Figura 110. Región A del plomo.

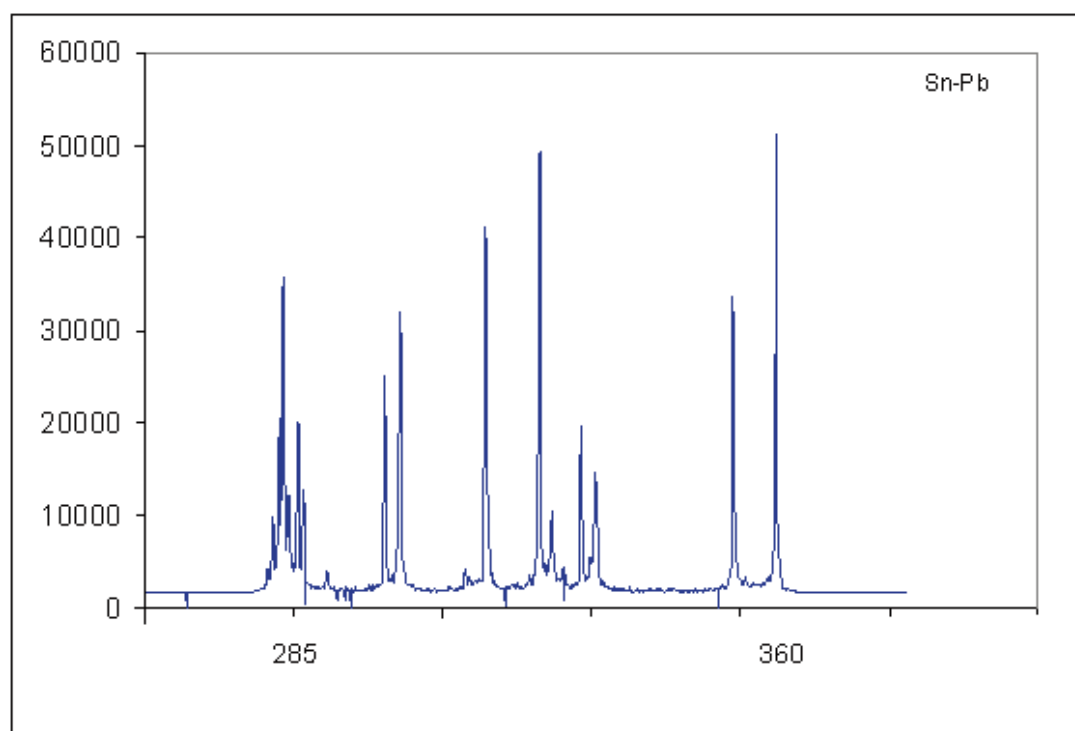


Figura 111. Región A de una aleación estaño plomo.

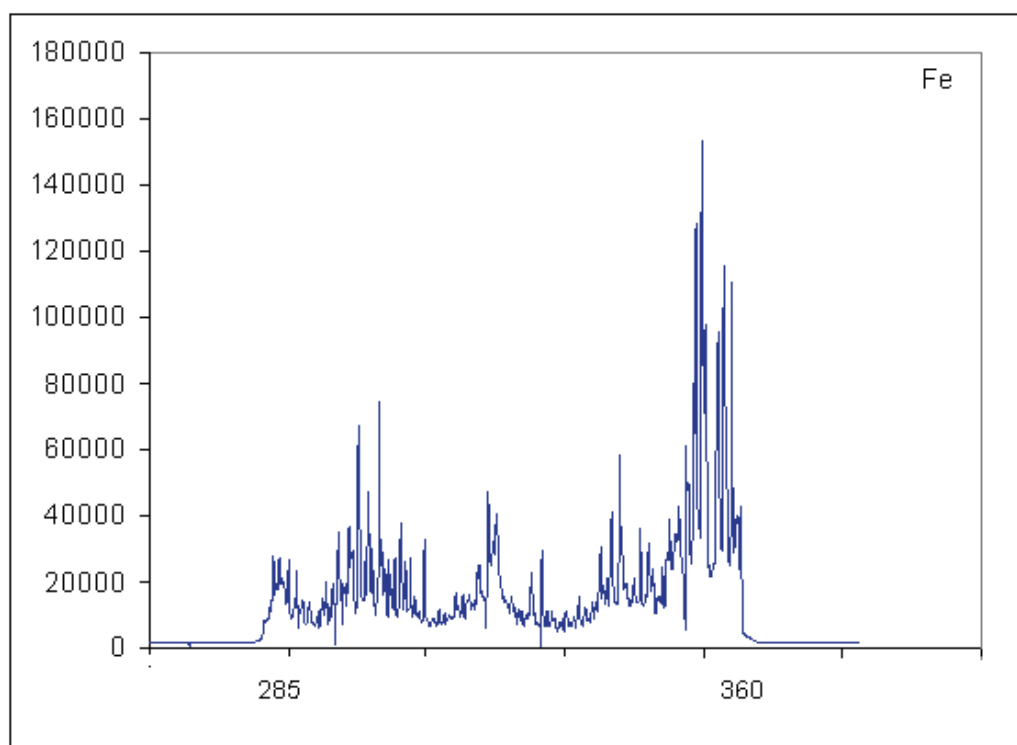


Figura 112. Región A del hierro.

Señal nm	Elemento
324,80	Cu
327,33	Cu
330,89	Cu
292,44	Au
416,24	Au
338,46	Au
359,22	Au
220,37	Hg
297,55	Hg
313,4	Hg
365,4	Hg
297-303	Fe
321,54	Fe
322,97	Fe
344,24	Fe
357-365	Fe
327,99	Zn
330,29	Zn
334,47	Zn
284,85	Pb
288,52	Pb
357,77	Pb
364,67	Pb
301,59	Sn
303,98	Sn
317,71	Sn
326,45	Sn

Tabla XXII. Señales características cercanos a la región A de metales con interés arqueológico.

5.8 Estudio de un dorado de Calatrava la Vieja

El objeto es el CV_05_15_554. Se utilizaron las condiciones estandar encontradas y descritas a lo largo de este capítulo. Se realizó un espectro

acumulado de 2 pulsos para no dañar el objeto. El espectro obtenido es el siguiente:

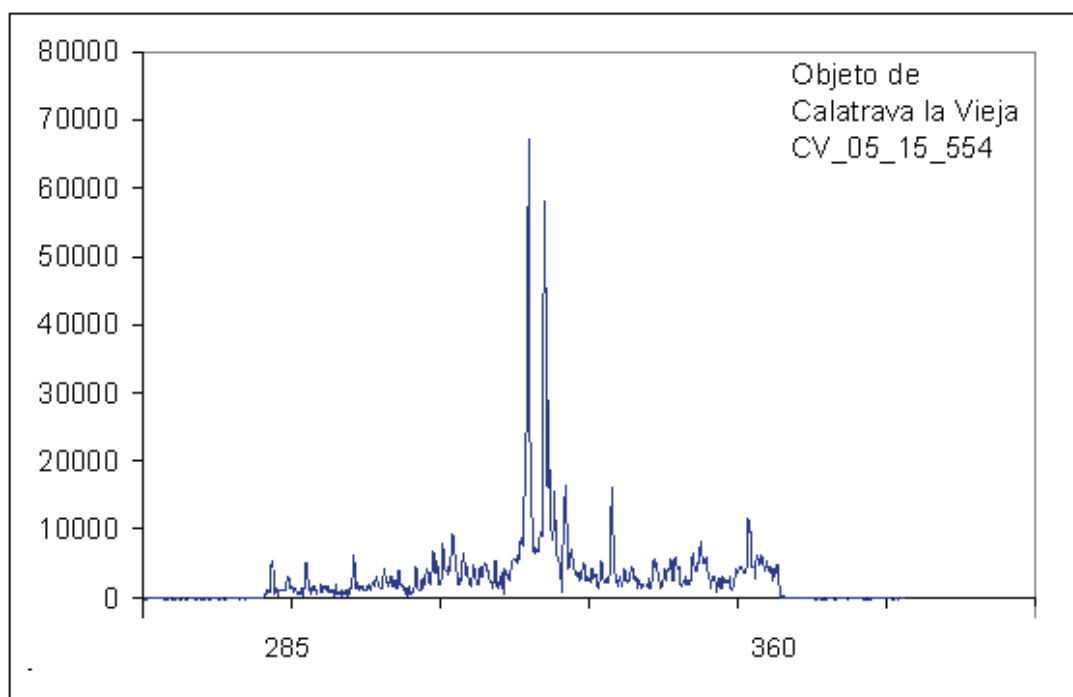


Figura 113. Región A característica de un objeto dorado de Calatrava la Vieja.

La identificación de líneas y su asignación a los elementos obtenidos por los patrones y los espectros se recogen en la siguiente tabla:

Señal nm	Elemento identificado
296,95	Hg
312,92	Hg
325,01	Cu
327,65	Cu
331,01	Cu
338,46	Au
360,8	Au

Tabla XXIII. Señales de emisión encontradas en los espectros típicos de los dorados de Calatrava la Vieja.

Se ha podido identificar exitosamente los elementos de la capa dorada (Au y Cu) así como el sustrato (Cu). Con sólo dos pulsos y la configuración asignada se aprecia que el sistema tiene suficiente eficiencia para obtener una buena relación señal/ruido y que el sistema LIBS se revela como una técnica muy adecuada para el estudio de objetos arqueológicos con recubrimiento.



BLOQUE III: INTERVENCIÓN

CAPÍTULO 6: CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

Resumen.

Este capítulo hace una rápida revisión de los criterios y pasos que se han de seguir para intervenir un objeto de Patrimonio Cultural. Intenta arrojar un poco de luz sobre el papel de los inhibidores como el BTA o el AMT para objetos de cobre y termina centrándose en los problemas encontrados en la intervención de los dorados de Calatrava la Vieja y los tratamientos utilizados en el laboratorio SECYR de la UAM para la restauración de la mayoría de los dorados.

6.1 Historia de la Conservación y Restauración

La Restauración de los objetos arqueológicos hay que definirla dentro del marco legal nacional e internacional de los distintos documentos promulgados y publicados a lo largo de la historia reciente en relación con la importancia que supone la conservación de los Bienes Culturales⁴.

Para la Carta del Restauo de 1972, documento italiano muy influyente a nivel internacional que parte de la inminente necesidad de crear una normativa para la conservación y la restauración de los Bienes Culturales y cuyo primer artífice es uno de los grandes teóricos de la Restauración y la Conservación, Cesare Brandi (141), la Restauración es cualquier intervención encaminada a mantenerlos vigentes, a facilitar su lectura y transmitirlos íntegramente al futuro.

La Carta de Roma de 1987, nacida para renovar la anterior, participa de una manera más concreta en la evolución del concepto. Para ésta la restauración es “cualquier intervención que, respetando los principios de la conservación y sobre la base de todo tipo de indagaciones cognoscitivas previas, se dirija a restituir al objeto, en los límites de lo posible, una relativa legibilidad y, donde sea necesario, el uso”.

⁴ El término Bienes Culturales es utilizado por primera vez en la Convención de la Haya, promovida por la UNESCO en 1954 y dedicada a la protección de los mismo en caso de conflicto armado.

Pero de los distintos textos y normas que a lo largo de las últimas décadas han tratado el ámbito de la conservación-restauración y han propuesto definir sus actividades es la propuesta por la ECCO⁵ (Confederación Europea de Organizaciones de Conservadores-Restauradores) la que mejor engloba el significado actual del término, según esta definición; “la restauración consiste en la acción directa realizada sobre el patrimonio cultural dañado o deteriorado con el objetivo de facilitar su percepción, apreciación y comprensión, respetando en la medida de lo posible sus propiedades estéticas, históricas y físicas”.

Es esta definición, junto con los criterios actuales de restauración arqueológica plasmados en el Decálogo de principios de la restauración del Instituto de Patrimonio Cultural Español, entre ellos el principio de mínima intervención⁶, los que enmarcan la intervención de conservación y restauración establecida después de las investigaciones llevadas a cabo y presentadas en este trabajo.

⁵ Directrices profesionales de E.C.C.O: La profesión y su código ético. Documento promovido por la Conferencia Europea de Organizaciones de Conservaciones y Restauraciones y aprobado por su Asamblea General. Bruselas, 1 de Marzo de 2002.

⁶ Establecido por la Carta de Cracovia en su artículo 5 “los trabajos de conservación de hallazgos arqueológicos deben basarse en el principio de mínima intervención.” y recordado en el decálogo del IPCE en su punto 4: “El principio de mínima intervención es de importancia trascendental”. Toda manipulación de la obra implica riesgo, por tanto, hay que ceñirse a lo estrictamente necesario, asumiendo la degradación natural del paso del tiempo. Deben rechazarse los tratamientos demasiados intervencionistas que puedan agredir a la integridad del objeto.

Por otro lado, y no menos importante, la interdisciplinariedad en la Conservación de Bienes Arqueológicos es la base actual de cualquier tipo de intervención que vaya a realizarse en este sentido. En la Carta Internacional para la Gestión del Patrimonio Arqueológico adoptada por el ICOMOS⁷ en 1990 se establece que “La protección de este patrimonio no puede basarse únicamente en la aplicación de técnicas arqueológicas. Exige un fundamento más amplio de competencias y conocimientos profesionales y científicos....la protección del patrimonio arqueológico debe basarse en una colaboración efectiva entre especialistas de múltiples y diversas disciplinas”

Así mismo y siguiendo las recomendaciones de la UNESCO el punto 3 del decálogo del IPCE (Instituto de Patrimonio Cultural Español) concreta que: “Previamente a cualquier intervención, se realizará una investigación interdisciplinar cuyos resultados se reflejarán en un informe. El equipo de trabajo estará integrado por científicos, historiadores del arte, arqueólogos, arquitectos, etnólogos y restauradores de diferentes especialidades. A partir de las conclusiones obtenidas se establecerán los criterios y la metodología de trabajo a seguir”, por tanto y siguiendo este espíritu, el proceso de restauración de los dorados medievales de Calatrava la Vieja se ha abordado interdisciplinariamente (142).

⁷ Fundado el año 1965 en Varsovia (Polonia), tras la elaboración de la Carta Internacional sobre la Conservación y Restauración de los Monumentos y los Sitios Históricos-Artísticos, conocida como “Carta de Venecia”. El ICOMOS es el Consejo Internacional de Monumentos y Sitios Históricos-Artísticos, la única organización internacional no gubernamental que tiene como cometido promover la teoría, la metodología y la tecnología aplicada a la conservación, protección, realce y apreciación de los monumentos, los conjuntos y los referidos sitios.

Se puede decir que son los metales arqueológicos uno de los mayores responsables del impulso de la colaboración interdisciplinar de los diferentes especialistas de Ciencias en Arqueología.

El interés por conocer la composición de los objetos arqueológicos metálicos, principalmente de las monedas, se remonta a principios del s. XIX. El descubrimiento de los Rayos X y su aplicación a los objetos metálicos arqueológicos significa un gran avance en este campo.

A principios del siglo XX se crean importantes laboratorios de patrimonio tanto en Estados Unidos como en Europa con el objetivo de hallar características que permitan clasificar y establecer cronologías de los documentos antiguos, pero, al mismo tiempo, que contribuyan a la conservación y, en ciertos casos, a la restauración de dichos objetos.

En los años sesenta se inician los grandes programas de análisis químico con el objetivo de establecer observaciones metalográficas que más tarde se completarán con métodos físicos derivados de la utilización de diversas técnicas espectrométricas o por activación neutrónica y protónica.

En España, en 1961, Gratiniano Nieto crea el Instituto de Conservación y Restauración de Obras de Arte (ICROA). Hoy después de múltiples denominaciones el Instituto de Patrimonio Cultural Español (IPCE). Desde sus comienzos este organismo estableció una estrecha colaboración con el

Consejo Superior de Investigaciones Científicas y con la Universidad, creándose el primer laboratorio dedicado al estudio del patrimonio. También en torno a su influencia, nace la Escuela Oficial de Conservación y Restauración, hoy Escuela Superior de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de Madrid, pionera en la formación de restauradores de arqueología en nuestro país.

Los metales arqueológicos presentan al restaurador muchos retos en la lucha contra el deterioro imparable que suelen presentar, no sólo durante los procesos de conservación in situ o de restauración en el laboratorio, sino también en el mantenimiento de condiciones apropiadas para garantizar una conservación preventiva exitosa en la acelerada carrera contra la inestabilidad que estos materiales presentan de forma inherente a su naturaleza química (143).

Los tratamientos de conservación y restauración de metales arqueológicos deben constar, como en cualquier caso de intervención de un bien cultural, de una propuesta definida que abarque desde las acciones de conservación in situ, pasando por la conservación más curativa y los tratamientos de restauración en el laboratorio, sin olvidar el seguimiento de su estado una vez acabado el tratamiento de restauración ya sea en almacén o en exposición, labor que corresponde ya a la conservación preventiva (144, 145).

6.2 La restauración del cobre arqueológico y sus aleaciones

La problemática que presentan los cobres o metales arqueológicos de base cobre está muy bien estudiada y definida (84) por lo que los tratamientos de conservación y restauración de este tipo de metales están ya muy establecidos.

Generalmente podemos decir que necesitan:

6.2.1 Conservación in situ

En primer lugar, un sistema de extracción en el yacimiento que garantice el mínimo choque ambiental en sus condiciones atmosféricas es decir, realizar, siempre que sea posible, un embalaje inerte (bolsas o envases de polietileno) que nos permitan transportarlo al laboratorio con parte de la tierra que lo cobijó durante siglos y evitando al máximo una bajada brusca de las condiciones de HR, esto suele provocar la cristalización inmediata de las sales contenidas en el objeto causando microfisuras y daños estructurales irreversibles.

La estructura o complejidad en mayor o menor medida del objeto nos permitirá extracciones simples o bien con sistemas más complejos de consolidaciones temporales (poliuretano expandido). Si bien la mayoría de las piezas de que hablamos suelen ser objetos de pequeño tamaño que no presentan dificultades a la hora de su transporte, aunque siempre es bueno

utilizar medios y materiales que lo protejan de golpes y vibraciones como el foam y otros espumados que hay en el mercado.

6.2.2 Tratamientos de conservación y restauración en el laboratorio

Los vamos a nombrar en el orden en que en general suelen llevarse a cabo, si bien son procesos que van a depender de cada una de las piezas, por lo que a veces los pasos son simultáneos dependiendo de las necesidades en cada momento.

Generalmente consisten en:

Un **sistema de limpieza** entre los que, con los criterios actuales, impera la limpieza mecánica mediante bisturís, apoyada siempre que sea posible por medios de acercamiento óptico (binocular o microscopio).

Son también procesos de limpieza mecánica los realizados mediante cubeta ultrasónica (en medio químico) por ser su principio de limpieza la cavitación, microtorno o abrasión con una herramienta de revolución y espátula ultrasónica. Son sistemas muy útiles en productos de corrosión gruesos y de gran dureza, y con buenos resultados en combinación con una limpieza mecánica manual (bisturí).

También hay sistemas de limpieza química, más utilizados en épocas pasadas pero que aún pueden ser muy recomendables para según qué casos (por

ejemplo para rentabilizar tratamientos de piezas de igual problemática y muy numerosas). Son entre otros: Las sales de la Roselle, el hexametafosfato de sodio, el ácido cítrico, etcétera. Todos ellos demuestran capacidades para disolver determinados productos de corrosión del cobre.

El proceso de limpieza es el paso más crítico dentro de una intervención de restauración, pensemos que todo lo que decidamos quitar no podrá ser devuelto a la pieza de ningún modo, es por esto que los sistemas de análisis científico y las distintas técnicas instrumentales que tenemos a nuestro alcance deben ser empleadas desde el mismo momento en que la pieza llegue al laboratorio. La labor interdisciplinar es un hecho actualmente en cualquier laboratorio de Restauración arqueológica que se precie de estar bien equipado no sólo de materiales y herramientas sino también de personal cualificado y experto en las distintas materias que nos van a interesar en el mundo de la conservación arqueológica, en el mundo de la Arqueología por tanto.

Huelga decir que la documentación gráfica debe darse desde el primer día de recepción de las piezas hasta el momento de cerrar el embalaje.

El proceso de limpieza en piezas de base cobre arqueológicas consiste en la eliminación de la suciedad superficial que presenta su superficie original (tierras, aluminosilicatos y concreciones) y también de aquellas pátinas deformantes que oculten de un modo importante datos de relevancia para su

estudio arqueológico. Un restaurador de arqueología no debe olvidar nunca la faceta de documento histórico que conlleva el objeto que está manipulando.

Posteriormente a la limpieza las piezas de cobre o de sus aleaciones necesitan un proceso de **estabilización o decloruración**, es un paso fundamental para garantizar una buena conservación en el futuro.

Los tratamientos de estabilización del cobre llevan muchos años investigándose y consisten principalmente en agentes químicos que por inmersión en disoluciones de los mismos permiten extraer los cloruros de los objetos. Son entre otros: el sexquicarbonato sódico, el agua desmineralizada y soluciones acuosas de ácido cítrico al 5% con tiourea al 1%.

Dentro de las disoluciones para la extracción de cloruros por inmersión, uno de los más utilizado actualmente es el AMT (146, 82).

También tuvo mucho éxito en los años 70 y todavía hoy día sigue utilizándose el método Rosenberg (147) para los focos muy localizados de corrosión activa de cloruros: primero se limpia mecánicamente el foco y después se deposita sobre él agar -agar o un gel inocuo que nos sirva de conductor, posteriormente lo cubrimos de papel aluminio y lo dejamos durante 24 horas. El aluminio se irá oxidando y los cloruros de cobre se reducirán. Otro método similar muy usado para eliminar focos muy localizados de cloruros es la reducción de óxido

de plata sobre el foco del cloruro. Este método está introduciendo el metal plata en el objeto y si no se documenta correctamente y se facilita estos documentos de restauración al analista, puede llevar a confusiones en análisis futuros.

Una vez estabilizado el objeto procedemos a su inhibición. Los inhibidores de corrosión del cobre más utilizados son el Benzotriazol y el AMT, ambos muy tóxicos y contaminantes. En la actualidad las investigaciones van encaminados a sustituirlos por métodos menos nocivos para los restauradores y el medio ambiente (148).

Una vez estabilizado e inhibido el objeto de cobre debe ser protegido: Capa de Protección. Los productos más utilizados son resinas y o ceras acrílicas disueltas en disolventes orgánicos que aíslan a las piezas de los agentes que influyen en el desarrollo de la corrosión, como son restos por manipulación, vapores ácidos ambientales, polvo y suciedad superficial, etcétera, así como de las variaciones de HR. Pueden aplicarse por impregnación (mediante pincel), por inmersión y por inmersión al vacío.

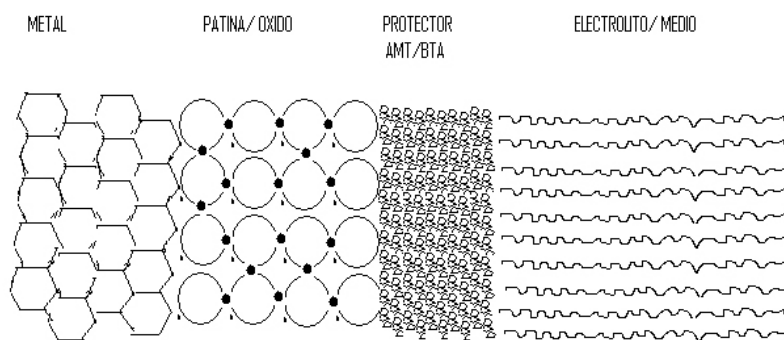


Figura 114. Esquema de cómo aíslan del medio los protectores o inhibidores tipo BTA o AMT.

Estas capas de protección cumplen también la función de consolidante aportando a la pieza mayor fuerza estructural y rellenando grietas y fisuras internas, aislándola así de la atmósfera.

Las resinas acrílicas, como el Paraloid B-72 (el más utilizado), cumplen con los principios de reversibilidad y permiten después de mucho tiempo volver a renovar la aplicación sin ningún problema.

Hasta aquí los tratamientos básicos más frecuentes en materiales de base cobre, aunque también se realizan sobre estas piezas otros tratamientos cuando son necesarios como reintegraciones, consolidaciones estructurales, etcétera.

6.2.2.1 Benzotriazol (BTA/BTAH)

El benzotriazol es una molécula orgánica formada por un anillo aromático y tres átomos de nitrógeno.

Se utiliza para inhibir la superficie del cobre y aleaciones base cobre. La molécula se adsorbe sobre la superficie del cobre y óxido de cobre para formar complejos precipitados insolubles de Cu-BTA. Existe en el campo científico una discusión sobre la formación de estos complejos. Por un lado una parte de la comunidad (149) mantiene que está demostrado que la formación del complejo Cu-BTA(I) está favorecido en gran medida si se trata de un óxido de cobre. Otro sector de la comunidad científica (149) piensa

que el complejo Cu-BTA se puede formar también sobre cobre metálico. Afortunadamente ambos coinciden en que el complejo se forma sobre el óxido de cobre que es lo realmente interesante para la conservación de Bienes Culturales pero nos da una idea de la complejidad y polémica que conlleva la química de superficie y la protección contra el desarrollo de la corrosión.

El éxito del BTA está relacionado con sus tres moléculas de nitrógeno y su disposición espacial relativa. De hecho éxitos similares se podrían obtener con otros triazoles.

Está comprobado por métodos electroquímicos, apoyado en voltamperometrías cíclicas y curvas de polarización catódicas y anódicas, que un objeto con una película de Cu-BTA en su superficie es más resistente a la corrosión (o menos propenso a sufrir corrosión) que cuando no la tiene y además es especialmente resistente a corroerse cuando se introduce en una solución de ácido clorhídrico a baja concentración. Esto nos está dando la idea de que soporta mejor los ambientes con cloruros. Hasta ahora no se puede refutar que protege la pieza de ambientes con cloruros en un plano industrial. Pero desde el punto de vista de la conservación y la restauración tenemos que tener en cuenta que el objeto normalmente tiene los cloruros en su interior (o bien formando parte de las capas internas de corrosión junto al núcleo metálico) y la acción de poseer una capa adsorbida en su superficie de complejos Cu-BTA no va a actuar sobre ellos.

La acción protectora del BTA en objetos de latón funciona pues promueve la disolución de cinc preferentemente frente al cobre lo cual forma un óxido de cinc unido a moléculas de BTA que tiene carácter pasivante. Es esta capa de complejos Zn-BTA / Cu-BTA la que realiza la función de inhibir o parar la reacción anódica. Los cloruros exteriores no son capaces de romper esta protección e iniciar la corrosión.

6.2.2.2 AMT o 2-amino-5-mercapto-1,3,4-tidiazol

Este compuesto aromático posee en su anillo heterocíclico dos moléculas de nitrógeno y una de azufre, con un grupo SH.

Este compuesto o familia de compuestos de los tidiazoles, como son el AMTD, MMTD, IMD, posee una afinidad para adsorberse en la superficie del cobre y de los óxidos de cobre. La adsorción se puede realizar tanto por sus átomos de nitrógeno como por sus átomos de azufre, formando distintas configuraciones espaciales (150).

Está demostrado que este tipo de compuesto inhibe la reacción anódica elevando el potencial de corrosión hacia valores más positivos cuando el objeto se encuentra sumergido en un medio acuoso de cloruros. Esta protección es mejor que la producida por el BTA, y dentro de la familia de los tiazoles mejora si se introduce un grupo mercapto debido a la absorción del cobre con el orbital 3d del azufre, que dará lugar a un mejor enlace y por tanto una capa adsorbida más protectora.

Esto funciona como protector o inhibidor de objetos de base cobre en la industria para prevenir futuras corrosiones, pero al trasladar este compuesto al campo de la conservación no hay duda que protegerá al objeto de futuras degradaciones siempre y cuando la capa de tiazol esté adsorbida sobre la superficie del objeto (151). Si la bondad del AMT reside en la formación de una capa adsorbida, que impide la entrada de cloruros, no se debería lavar con alcohol después del tratamiento pues estaremos disolviendo esta capa de Cu-AMT.

Al AMT se le confiere la propiedad de poder extraer los cloruros internos de los objetos arqueológicos (152). Este hecho parece comprobado por la práctica pero no se conoce el mecanismo con rigor. Durante el tratamiento por inmersión de un objeto de cobre afectado por los cloruros en una solución al 2% de AMT, se desarrolla en su superficie unos cristales de color amarillo. Se sabe que el AMT es capaz de reaccionar con los cloruros, y la distribución electrónica (fuerza) de los enlaces AMT-Cu cambia cuando se adsorbe en un objeto que presenta una pátina de óxido de cobre y cloruros respecto a un objeto de pátina simple de óxido de cobre. Este cambio de la distribución electrónica de enlace nos indica que el cloruro realmente interviene en la red o capa adsorbida, pero no se ha constatado la implicación que ello conlleva. Además el AMT adsorbido produce un cambio de color en la superficie, y se ha demostrado que en la superficie de hidroxicloruros de cobre (atacamita y paratacamita) la superficie de este mineral se torna amarillenta (153). Todo esto está en buena relación con los cristales

amarillentos que se desarrollan en la superficie de los objetos tratados y apunta a que éstos cristales serían una forma de AMT-Cl, de la que no tenemos más información. En los protocolos de restauración, se limpian estos residuos amarillos lavándose con etanol y ácido cítrico muy diluido (al 2% en volumen) y se realiza otra nueva inmersión en AMT. Este protocolo se repite hasta que no desarrolla más residuo amarillento, momento en el cual se considera la pieza declorurada.

6.3 El oro arqueológico

El oro no presenta demasiados problemas en los procesos de restauración, sobre todo en todos los relacionados a su conservación ya que es un metal muy estable. Aparece generalmente en monedas y formando parte de tesoros y materiales de orfebrería, generalmente necesita una limpieza superficial de tierras o depósitos ajenos a su estructura y en los casos más delicados suele sufrir deterioros mecánicos como aplastamientos y deformaciones mecánicas en la mayoría de los casos fácilmente solucionables, siempre y cuando las causas se deban a la presión del contenedor arqueológico y no a deterioros históricos intencionados que tendrían que documentarse y respetarse sin devolver el objeto a su forma original.

Otro caso es el de los metales dorados o sobredorados, donde la capa o lámina de oro (dependiendo de las técnicas utilizadas) depende del metal que sirve de soporte para su conservación.

En el caso de las piezas doradas de Calatrava la Vieja el estado de la base de cobre es fundamental para garantizar la conservación de la capa de oro.

6.4 Tratamiento de Conservación y restauración de los dorados de Calatrava la Vieja

Las piezas llegan al laboratorio en bolsas de polietileno sin ningún tipo de tratamiento previo, con toda la tierra y adherencias iniciales, dentro de contenedores plásticos directamente de la excavación. El único punto a mejorar es el etiquetado que es de papel y sería más apropiado y beneficioso que fuese de algún material inerte; pero el sistema es bueno, ya que tanto los contenedores como las bolsas son inertes y de esta forma las piezas conservan en buena medida las condiciones ambientales del yacimiento minimizando el “choque ambiental” producido por la excavación de las mismas.

Por otra parte el yacimiento comprende una amplia extensión, una ciudad hispanomusulmana, y los materiales obtenidos del mismo son muy numerosos campaña tras campaña lo que dificulta las medidas de conservación in situ, aún así en arqueología estos embalajes son bastante aceptables.

Una vez que las piezas quedan registradas al laboratorio (foto inicial, inventario, etcétera) se pasa a estudiar su estado de conservación. Como técnicas de examen realizamos en primer lugar una observación del objeto a

través de la lupa binocular, este paso nos permite una primera aproximación al estado de la pieza, y en el caso de los dorados de Calatrava nos ayuda a determinar la presencia o no de la capa dorada. Para ello realizamos una cata de limpieza en las zonas susceptibles de tener oro. La experiencia que tenemos con estas piezas nos ha llevado a conocer de antemano o predecir donde puede estar el oro y así poder integrar las piezas desde el primer momento en las investigaciones del Proyecto Dorados.

6.4.1 Radiografía

La primera etapa en la restauración es realizar, cuando es posible una radiografía para conocer el estado del objeto . Las piezas fueron inspeccionadas en el Instituto de Patrimonio Histórico Español de Madrid (IPHE-Madrid) y en el Centro Nacional de Formación Ocupacional de Moratalaz (CNFO-Moratalaz). Se utilizó un equipo MCN 321 y un Kv200 respectivamente. La tabla XXIV muestra las condiciones de la toma radiográfica. Las radiografías resultantes se digitalizaron con un escáner por transmisión con sistema de detección con fuente de luz láser y sensor de impulsos fotomultiplicador. El modo de captura directa en 8 y 12 bits, a una resolución de 50 micrones. El rango de densidad óptica está entre 0 y 4,7.

La siguiente tabla muestra las condiciones experimentales usadas en las tomas radiográficas:

Centro	Equipo	kV	mA	T /s	Película	Df-p /mm	Pantalla
IPHE	MCN 321	80-110	5	60 / 90	D-7	1000	Si
CNFO	K-200	80-100	4	90	D-7/D-4	760	Si

Tabla XXIV. Equipos y condiciones utilizados en las radiografías.

La radiografía recogerá los siguientes datos:

- Reconocimiento de diversos detalles decorativos ocultos bajo la capa de corrosión de la superficie original.
- Localización de la superficie original del objeto, vinculado al aspecto antes citado.
- Reconocimiento de metales de distinta naturaleza dentro de una misma pieza.
- Estudio de aspectos formales relacionados con la técnica de fabricación del objeto: ensamblaje, rupturas y soldaduras antiguas o poros internos.

La Radiología nos ofrece el análisis morfológico para identificar la superficie original transformada ya en compuestos minerales del cobre en piezas sometidas a la fuerte corrosión sufrida durante su enterramiento.

Permite evaluar el estado general del núcleo metálico y por tanto de la compacidad de la estructura de la pieza. La determinación de la solidez del núcleo de cobre es vital para decidir la aplicación de sistemas de conservación determinados, sobre todo de una técnica de limpieza adecuada a sus condiciones, o dejar la pieza sin limpiar pues peligra su integridad en el

proceso. La aplicación de una fuerza determinada sobre la estructura del objeto teniendo en cuenta que el grueso de los productos de corrosión del cobre suelen ofrecer una notable resistencia a la limpieza manual, y las presiones a las que se someten podría acabar fragmentando aún más el objeto. Permite observar la presencia de fracturas (fisuras o microfisuras) en el interior del objeto. Esto nos aporta información del trabajo útil que pudo tener el objeto. Si las fisuras se encuentran en el núcleo metálico nos da idea de las tensiones durante su manufactura. Si se encuentran éstas en la superficie original ya transformada en óxidos es de especial interés registrarlas con el objetivo de poder acometer una limpieza que no fracture parte del objeto.

La radiología nos aporta información sobre los tipos de materiales que componen el objeto bajo estudio, siempre ocultos bajo la corrosión en las piezas de nuestra muestra. Es capaz de distinguirse según la radiopacidad y por tanto discernir la corrosión de la capa de oro, del núcleo metálico e incluso de esmaltados o vitrificados.



Figura 115. Radiografía de un colgante de Calatrava la Vieja. En la radiografía se aprecia el núcleo metálico en buen estado, la decoración y el enganche del colgante.



Figura 116. Radiografía de un aplique dorado de Calatrava la Vieja se aprecia la decoración.

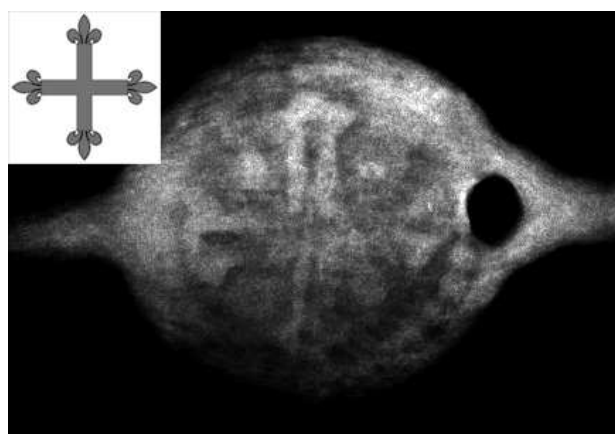


Figura 117. Radiografía del detalle de la figura 116. La decoración es la cruz de Calatrava.

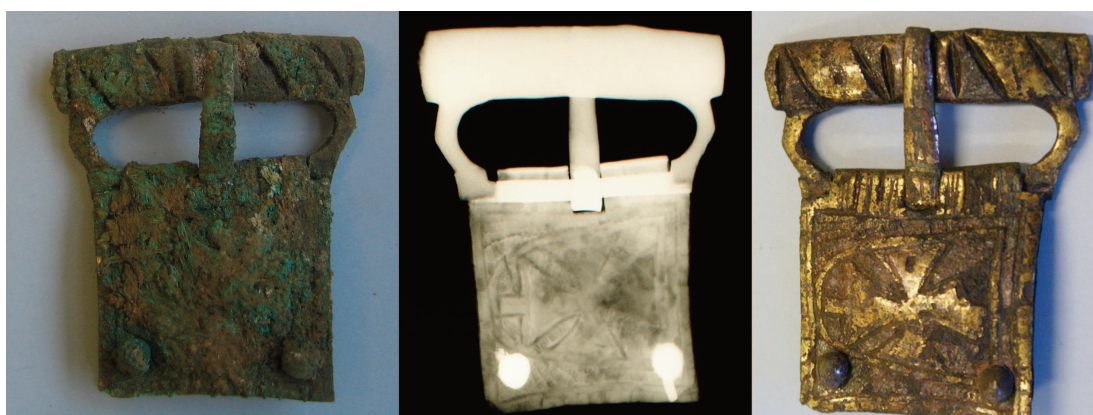


Figura 118. Radiografía de una hebilla completa mostrando una cruz patada de la orden del Temple.

6.4.2 Limpieza

En un principio la limpieza propuesta, mecánica y manual, no distaba mucho de la aplicada a otro tipo de metales de aleación en base cobre, sin embargo la presencia de la película de oro nos hacía extremar las medidas utilizando en todo momento la lupa binocular durante nuestra intervención con el bisturí.

La ventaja fundamental de este tipo de limpieza es el control que permite al restaurador en todo momento del proceso punto por punto, y está lo suficientemente probada como para afirmar que es el mejor método de limpieza hasta ahora conocido siempre que pueda llevarse a cabo sin muchas complicaciones o riesgos.

Sus inconvenientes en el caso de los dorados medievales de Calatrava eran fundamentalmente y por orden de importancia: el rayado, que aunque no se aprecia a simple vista basta la lupa binocular para observarlo, el difícil acceso a determinadas zonas de las piezas como remaches, decoraciones, etc., la dificultad en la eliminación de capas duras y gruesas de las concreciones y el riesgo de pequeñas pérdidas en la película de oro.

Los inconvenientes encontrados durante la limpieza del dorado son:

- La eyección de la capa se ha conseguido sólo en algún caso.
- El acceso a zonas difíciles es mejor que con bisturí.

- Ayuda notablemente a minimizar los efectos secundarios de la limpieza (rayaduras, pérdidas).
- El control de pequeños focos pulverulentos de cloruros.

Tras los tratamientos de limpieza realizados hasta la fecha en los dorados medievales de Calatrava mediante esta técnica podemos concluir que:

- la limpieza con láser siempre ha de estar simultaneada/complementada con limpieza mecánica manual.
- El estado de conservación de la pieza va a ser determinante en el éxito de la aplicación de este tipo de limpieza. El buen núcleo metálico, la regularidad de espesor de la capa de oro, la menor presencia de sales, una mejor técnica de fabricación y el menor desgaste durante su uso histórico. Todos estos factores mejoran el éxito de la limpieza con láser y facilitan su aplicación.
- Se consigue una microfusión de la corrosión lo que se traduce en un ablandamiento de la capa a eliminar y facilita la limpieza mecánica manual.
- El objeto determina los parámetros a utilizar, que varían incluso en la misma pieza.
- Como ya hemos apuntado antes pensamos que esta técnica tiene aún muchas posibilidades por investigar y seguiremos en ello.

6.4.3 Estabilización-decloruración

Tras los procesos de limpieza, como cualquier metal arqueológico los cobres dorados de Calatrava necesitarían una estabilización de las sales, una decloruración.

Las primeras pruebas se realizaron sobre unas pocas piezas que se estabilizaron con AMT. El tratamiento realizado en estas piezas iniciales fue en una disolución acuosa al 1 N con baños continuos hasta observar que se producía un estancamiento en la medición de cloruros. Cuando se detectaron pequeñas pérdidas en la película de oro se abandonó el tratamiento.

Esta fase abría nuevas perspectivas a la investigación ya que los cloruros se albergaban directamente bajo la capa de oro (Figura 120). Al someter a la pieza a un proceso de extracción de cloruros, como una decloruración por medio de AMT, se promovía la pérdida del “soporte”, de la lámina de oro.

Por ello los tratamientos de estabilización que interesan serían los que consistan en la sustitución de los cloruros por compuestos más estables. De momento y hasta nuevas investigaciones y nuevas soluciones la opción ha sido no estabilizarlas.

6.4.3 Inhibición

Las piezas han sido inhibidas por medio de impregnaciones en Benzotriazol al 3% en etanol, secado al aire en campana de extracción durante 24 horas. Este producto es bien conocido y tiene una experiencia muy positiva de años en la inhibición de metales de base cobre.

6.4.4 Consolidación y protección superficial

Los dorados medievales de Calatrava la Vieja han sido analizados en varias ocasiones en distintos puntos de su proceso de restauración, por lo que para evitar la intromisión de los productos químicos en los mismos las protecciones aplicadas se realizaron de manera conjunta al final del Proyecto.

El proceso de restauración se completó al finalizar las investigaciones mediante la aplicación por impregnación de una doble capa de protección acrílica, una primera de Paraloid B-72 al 5% en xileno/acetona 50:50, y una segunda de cera microcristalina (Cosmolloid) al 2% en WS (White spirit).

6.4.5 Conservación Preventiva

Una vez finalizadas las piezas son embaladas en bolsas de polietileno protegidas mediante dos láminas de foam de manera que la pieza permanezca protegida frente a posibles, aunque no deseables, vibraciones y golpes.

Las bolsas se incluyen en envases o cajas de polietileno tipo “tupperware”, al ser piezas de bajo peso y envergadura no necesitan de ninguna estructura

más compleja para su protección durante el transporte.

Las dificultades de conservación a largo plazo de los metales dorados de procedencia arqueológica son altas (recordemos que no han sido estabilizadas) debido a la corrosión galvánica por pila. Las medidas ambientales a tomar para su conservación están determinadas por su metal principal, el cobre, ya que la buena conservación estará ligada a la buena preservación de éste.

El oro por sí solo, no necesita especiales medidas ambientales en cuanto a HR, T y luz, pero su conservación está ligada a la del cobre que le sirve de lecho. Las mismas circunstancias afectan a las piezas que llevan esmaltes, su adherencia de los va a depender de la estabilidad del cobre.

Teniendo en cuenta que la dechloruración no ha podido llevarse a cabo, los niveles de HR recomendados tanto en exposición como en almacén no deberían sobrepasar el 30% y la temperatura debería estar entre los 20 y los 25 ° siendo la óptima de 21°.

Deberán ser manipuladas con guantes, no ser expuestas en vitrinas que contengan objetos de naturaleza orgánica ni otros que no compartan condiciones recomendadas.

Las recomendaciones de Conservación Preventiva quedarán en manos de la

Institución que las salvaguarde que en este caso es el Museo Provincial de Ciudad Real.



CAPÍTULO 7: LÁSER COMO HERRAMIENTA DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

Resumen.

Este capítulo trata sobre la posibilidad de utilizar el láser de ablación como herramienta de intervención para la limpieza de objetos arqueológicos. Se explicará la interacción luz-materia para acercarnos a comprender los mecanismos de ablación utilizados en la limpieza láser. Se realizarán experimentos utilizando un láser Nd:YAG de 1064nm en régimen Short Free Running, sobre varios tipos de materiales arqueológicos para desarrollar experiencia y evaluar sus posibilidades de utilización. Finalmente abordar el problema complejo de los objetos arqueológicos dorados.

7.1 Introducción

Las nuevas tecnologías han ido poco a poco entrando en nuestra vida cotidiana e imponiéndose en nuestro trabajo por su capacidad de ofrecer nuevas prestaciones y mejorar los resultados de métodos anteriores. Entre estas, el láser ofrece una amplia gama de aplicaciones que sobrepasa con creces las expectativas que tuvieron sus creadores. A mediados de los años sesenta el descubrimiento del láser suscitó, la imaginación popular y se integró rápidamente en la literatura de novelas baratas de ciencia ficción como un rayo mortífero. No tuvieron mucha visión de futuro estos escritores cuando lo comparamos con las miles de aplicaciones y prestaciones que hoy día nos da este invento. Es raro que no poseamos un láser en nuestras casas o que no nos afecte de algún modo en nuestras vidas: desde el lector del CD hasta el láser utilizado por el odontólogo para la sanidad bucal o el utilizado para corregir la curvatura de los ojos y por tanto eliminar dioptrías. Esta tecnología se abre camino en cada vez más sectores y, como no podía ser de otra forma, también va haciéndose presente en el mundo de la restauración, rehabilitación y conservación de materiales y Patrimonio Histórico-Arqueológico como una poderosa herramienta, capaz de resolver problemas antes sin solución.

El fundamento del láser nació como una idea teórica que propuso Einstein un año después de descubrir la relatividad general, en 1917, aunque por aquél entonces no se tenía la suficiente tecnología para fabricarlo, era por lo tanto

una ecuación en un papel. Fue en 1960 cuando Theodore Mairman desarrolló por primera vez un láser real, fabricado con un cristal de rubí.

7.2 El láser en Conservación y Restauración. Estado de la cuestión.

7.2.1 Material arqueológico

Los primeros trabajos en el campo de la restauración aparecen en los años 70 principalmente centrados en limpiezas pétreas. John Asmus limpia la fachada de mármol de la Catedral de San Marcos e incluso a finales de esta década publica el primer artículo de limpieza con láser sobre metales probando la eliminación de carbonatos en plomos y bronce (157). Según pasaron los años parece olvidarse la limpieza sobre metales mientras que se inicia una serie de éxitos sobre materiales pétreos que han conseguido que hoy día sea relativamente frecuente el uso del láser en restauración de fachadas.

A comienzo de los años 90 se empieza a aplicar a otros campos del mundo de la restauración y se llevan a cabo los primeros trabajos sobre capas policromas. Por estas fechas encontramos otro trabajo referente a la limpieza de metales arqueológicos de la mano de un grupo de investigación de la Northwest University (158) en el que describe unos experimentos de limpieza de bronce arqueológicos, pero sus resultados tampoco llegaron a ser brillantes.

En 1995 Jhon Asmus promueve la celebración periódica de una serie de encuentros en formato congreso, llamado LACONA (Laser in conservation of artwork). Este congreso es un exponente y punto de referencia sobre los progresos del láser; en 2007 se celebró la séptima reunión en Madrid, siendo los anfitriones el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) donde quedó patente que cada entrega de este congreso congrega a más grupos de investigación interesados en la aplicación láser tanto para análisis como para limpieza en Bienes Culturales. La octava entrega se llevó a cabo en 2009 en Sibiu, Rumanía.

De todas formas, habrá que esperar hasta finales de los noventa cuando se retoma el interés por la limpieza láser de metales arqueológicos. En 1997-1998 Kears, Watkins, Fisher et al. de la Universidad de Liverpool y de la Friedrich-Alexander-Universität de Nuremberg proponen el uso de un láser Nd:YAG Q-Switch para limpiar la corrosión de objetos de cobre (159, 160). Es también en 1998 cuando Cooper publica un libro de divulgación general proponiendo el láser en Restauración/Conservación de esculturas, pintura y con un capítulo de metales (161). Este manual se hace una referencia básica pues explica de forma accesible el fenómeno del láser y de manera general explica la ablación láser.

A partir del año 2000 el interés sobre el láser como una herramienta de limpieza sobre una cantidad de materiales, queda demostrada con la serie de trabajos publicados por el grupo de Salvatore Siano de Florencia (27, 162-

173). Siano, Salambeni, Pini, et alii publican trabajos generales sobre el tipo de láser que se debería usar en conservación (162, 167, 168) y sistemas de diagnosis a tiempo real (166), trabajos sobre material pétreo (171), sobre limpieza de huesos fósiles (164), el uso del láser como precursor de soldadura en la reintegración / restauración (172) y también en el año 2000 dedican un artículo a la limpieza de metales arqueológico (163), donde comparan la eficacia de limpieza de varios tipos de láseres en objetos de bronce, plomo y plata. Pero el mayor logro de este grupo fue en 2003 cuando llevaron a cabo la limpieza de la Porta del Paradiso (169, 170), una pieza de bronce sobredorada realizada por Lorenzo Ghiberti entre el 1429 y 1452.

En los años 2000 y 2001 Abraham publica dos trabajos centrados en la limpieza de bronce y monedas en conjunción con técnicas de análisis PIXE (174, 175). La utilización de técnicas IBA para el análisis de objetos arqueológicos es de gran interés, Barrio, Climent-Fort et al. de la Universidad Autónoma de Madrid y el Centro de Microanálisis de Materiales en 2004 realiza un estudio analítico de un dorado arqueológico (176). Basados en técnicas IBA Ynsa, Escudero et alii en 2007, publican un trabajo de análisis sobre un metal histórico, una cruz sobredorada, comparando la limpieza mecánica y láser (177).

El grupo alemán de Dickmann de la Universidad de Ciencias Aplicadas en Muenster publica dos trabajos en el congreso de LACONA (2001 y 2005) sobre la limpieza de hierros arqueológicos (178, 179). Por otra parte Kho et alii del centro de Conservación y Propiedad Cultural de Kiruna, Suecia, también le

dedica a la limpieza de hierros arqueológicos un trabajo en 2003 comparando láseres de TEA CO₂ y Nd:YAG (180) y en 2006 se doctora en la Universidad de Suecia con una tesis centrada en la limpieza de materiales metálicos afectados por la corrosión en la restauración y conservación (181). Sobre hierros arqueológicos en 2005 el grupo dirigido por Barrio publica un trabajo en el que compara la limpieza de hierros y bronce (182). En 2005 se recoge en un trabajo la problemática de un objeto de hierro de procedencia subacuática (183) y en la cona 2007 le dedica un trabajo sobre limpieza en hierros severamente afectados por la corrosión (184). En otro trabajo presentado en el LACONA abordan el tema de la limpieza sobre restos óseos arqueológicos en estado fósil (185).

La limpieza de plata arqueológica se trata en los trabajos de Kho (2003) en el que aborda la problemática de limpieza de hilos de plata con seda (186), Drakaki del departamento de Físicas de la Universidad Técnica de Atenas en 2004 limpia monedas romanas (187), y David reproduce sus experimentos con monedas de Guillermo el Conquistador (188).

En 2006 Korenberg del departamento de Conservación y documentación del Museo Británico retoma el material de bronce arqueológico (189) dando resultados más concluyentes que los primeros trabajos de los años 70 de Asmus y Deblin en los que se empezó a utilizar el láser.

En 2007 se celebró la séptima entrega del Congreso Lacona con sede en

Madrid CSIC organizado por Marta Castillejo del mismo centro. Esta entrega nos da una idea de las últimas líneas de trabajo sobre materiales arqueológicos; se presentaron los siguientes trabajos: Chamón et alii propone intervenciones sobre hierros severamente afectados por la corrosión (184). Sobre plata arqueológica hay tres trabajos. Hribar et al. del Museo Nacional de Eslovenia (190), Drakaki y Serafetinides del la Universidad Técnica de Atenas (191) y el de Misra y Salambeni sobre monedas de la india (192). En aleaciones de bronce Korenberg del Museo Británico hace una aportación (193) en este congreso y Aquaviva estudia los cambios de coloración del metal al usar láseres de UV (194).

Cómo se puede apreciar no existe una amplia literatura científica internacional centrada en el Patrimonio Arqueológico, pero los trabajos publicados desde el año 2000 dan resultados prometedores. Como queda de manifiesto el número de publicaciones se ha incrementado en los últimos 3 años y una previsión en la tendencia creciente de trabajos, nos indica que es el principio de una temática de interés con aplicación real-práctica en el mundo de la Conservación y Restauración.

7.2.2 Materiales históricos

El material metálico histórico es aquél que siendo antiguo, no ha sufrido procesos de enterramiento y su corrosión o degradación se debe al contacto con la atmósfera. Respecto a la publicación de trabajos de limpieza con láser en este tipo de metales, existe una tendencia similar a la observada en el

material arqueológico. El primer trabajo lo encontramos de la mano de Cottam en 1995 fecha en el que se celebró el primer congreso de Lacona (195). En el año 2000 también enmarcado en el congreso Lacona, Nylon (196) y Siano (170) hacen aportaciones con sendos trabajos sobre intervenciones de metales históricos.

2003 es un año con publicaciones especialmente interesantes en este campo, Siano publica una serie de cuatro trabajos centrados en la restauración de metal histórico ya citados con anterioridad en el texto (164, 166-168). En este año Mota y Lage de la Universidad Carlos III de Madrid abordan el tema de la limpieza de tintas en matrices calcográficas de Goya (197).

En 2004 Fenic et al. del Instituto Nacional de Láseres de Polonia propone para la limpieza de estos metales un dispositivo láser híbrido entre los Q-Switch y los SFR (198). Un año más tarde en 2005 Brumester propone utilizar un láser de Femtosegundos (199).

En 2006 y 2007 el grupo de Siatou, Fotakis, Argyropoulos y Pouli realizan un estudio extensivo de la polución ambiental en los objetos de metal con valor cultural (200, 201) y un estudio sobre los hierros históricos (202).

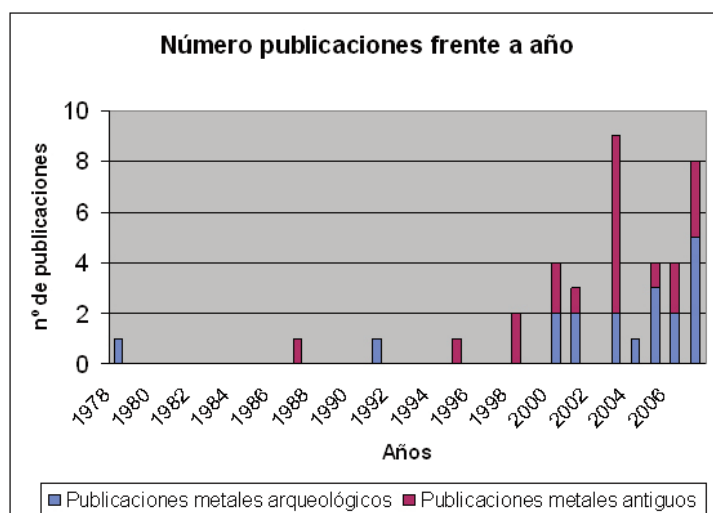


Figura 119. Gráfica de publicaciones en revistas de impacto durante los últimos 20 años.

7.2.3 Vista general del láser en la Conservación y Restauración

Si bien hasta ahora, hemos revisado el panorama del láser centrado en metales arqueológicos pormenorizadamente y el de metales históricos de modo más general, debemos dedicar unas líneas a trabajos generales que han impulsado el láser en la conservación pero no han tocado tan específicamente los metales arqueológicos.

A Jhon Asmus le debemos su entusiasmo en implantar la técnica láser en muchas disciplinas (203) y los manuales que han inspirado el láser como herramienta en Conservación y Restauración se los debemos Cooper (1998) (161) y recientemente a Fotakis (2006) (200). Al grupo de Florencia de Siano le debemos sus trabajos de difusión del láser en diversos materiales en revistas como el Journal of Cultural Heritage, que le ha dedicado muchas páginas al láser. Laser Chemistry es una nueva revista científica promovida por Castillejo, Fotakis y Kautek entre otros, que ofrece un espacio dedicado a este área de interés.

Sería muy extenso comentar la trayectoria del láser sobre materiales pétreos basta reseñar que hay multitud de trabajos y se ha llegado a implantar como una herramienta bien conocida en muchas obras de restauración de fachadas y utilizado por numerosas empresas de restauración.

7.2.4 Otras publicaciones de interés

Para llevar a cabo una investigación sobre el láser en materiales arqueológicos no nos debemos limitar al campo de la conservación y restauración, ya que existen diferentes tipos de láseres, algunos todavía en desarrollo. Es necesario, entonces, comprender el fenómeno de la ablación con la complejidad de la interacción luz láser-Materia. Existen muchos grupos de investigación que estudian estos efectos y que pueden arrojar luz sobre la problemática de la limpieza de materiales arqueológicos. En este estado de la cuestión vamos a reseñar sólo algunos de los trabajos que creemos que transmiten una base teórica que puede ser aplicable para nuestro propósitos.

Atendiendo a la superficie del objeto intervenido destacamos el trabajo de Hong et al. (2002) que trata sobre el efecto físico de aplicar la luz láser sobre una superficie mojada (204), y el de Sorescu, 1997, que discute la formación de transformaciones en la superficie de un objeto de acero con la luz láser (205).

Un tema que ha suscitado más trabajos de investigación son los mecanismos de ablación, aquí destacamos los trabajos del grupo polaco dirigido por

Nedialkov que realizan simulaciones computerizadas de la materia al ser incidida por un láser (206) y del grupo alemán dirigido por Dickmann que trata sobre la conductividad del calor en el sustrato irradiado por láser (207) y el tipo de armónico que mejor se ajusta para la limpieza (208). En 2005 Fishburn clasifica los mecanismos de ablación dando valores de condiciones del láser para producir tales efectos (209), mientras que Bregar se centra sólo en la componente de onda de choque producida por el láser (210).

Después de lo expuesto, queda patente que en los últimos años se ha incrementado el número de publicaciones en el tema particular del uso del láser en la limpieza de metales arqueológicos en particular, y en general en el mundo del láser relacionado con la restauración así como el láser como elemento de estudio en sí mismo. Las publicaciones revelan una utilidad práctica del láser como herramienta y se espera que las investigaciones concluyan en los próximos años en una serie de resultados publicados tanto para la comunidad científica, como en el ámbito de talleres y laboratorios de conservación y restauración, siendo si fuese posible que pueda llegar a su difusión a pública y social mediante las iniciativas de Cultura Científica.

7.3 La luz láser

LASER es el acrónimo de Light Amplification of Stimulated Emission of Radiation, que traducido al castellano significa amplificación de la luz por emisión estimulada de radiación. Esto quiere decir que el láser es un rayo de luz de un único color o longitud de onda (monocromático), coherente (todas las ondas en fase tanto en el tiempo como en el espacio) y estimulado (cuando la emisión emite dos fotones en fase con la relajación de un electrón excitado), que le confiere una serie de características que hacen única la luz láser. La diferencia con la luz normal, por poner un ejemplo, la luz producida por una bombilla o incluso la luz del sol, contiene todos los colores del arco iris (espectro visible), esta luz además, no posee coherencia de fases.

Quizás la característica más importante sea la capacidad de interactuar con la materia concentrando de forma puntual, una gran cantidad de energía en tiempos realmente cortos. Esta energía es irradiada en forma de pulsos de luz láser con duraciones de realmente cortas, microsegundos o nanosegundos y con un tiempo de separación entre pulso y pulso también de unas decenas de microsegundos. Esto implica que la energía captada por el objeto no tiene tiempo suficiente para dispersarse completamente antes del siguiente pulso láser, con lo que conseguimos altas temperaturas instantáneas y una serie de fenómenos que englobamos con el nombre de ablación láser cuyo resultado es la eliminación de la materia irradiada.

Para la formación de la luz láser deben darse unos niveles energéticos que permitan la Inversión de Población electrónica (medio láser ya sea gas, líquido o sólido). En caso de fuentes sólidas es muy común el uso de tierras raras dopando óxidos de tipo granate o rubí.

En el caso de gases, se busca la rotura de moléculas como el CO_2 que den esta configuración de su edificio electrónico al romperse.

Una vez que la fuente generadora del láser tiene esta configuración electrónica se debe conseguir una excitación de electrones desde el nivel fundamental al nivel $N=1$. Según el coeficiente de Einstein, la relajación de estos electrones al nivel fundamental ocurre muy rápidamente, más incluso que lo que tardan en subir. Esto obliga a una situación donde un nivel superior jamás podrá tener más electrones que el fundamental. Pero en el caso de la fuente láser estos electrones pasan a un nivel intermedio o nivel trampa. Como caen desde un nivel superior, ya no necesitan relajarse tan rápidamente, por lo que su retorno al nivel fundamental es lento. Gracias a este nivel trampa se pueden conseguir niveles electrónicos más poblados que el fundamental. Es decir, hemos conseguido una “inversión de la población”, requisito imprescindible para la generación de luz láser.

Existen muchos tipos de láseres, donde están involucrados más niveles a la hora de su bombeo y su relajación. Los más corrientes son láseres de dos o tres niveles. Para los fines de limpieza de metales arqueológicos se han

propuesto también láseres de excímeros (178) y TEA CO₂ (180).

Una vez la luz láser es generada necesita ser amplificada por una serie de espejos (cavidad óptica) y pasa por una apertura óptica que deja salir el rayo al exterior (sistema de reparto, brazo articulado o fibra óptica).

7.4 La herramienta: El láser

Todo aparato de luz láser consta de una fuente generadora que es la responsable de obtener una radiación láser de una longitud de onda u otra. Existen láseres de luz verde, roja, ultravioleta, infrarroja, etcétera, siendo más o menos energéticos. Esta fuente generadora puede ser un sólido o un gas. Los sólidos más comunes son cristales de granates con ligeras modificaciones de su composición por elementos actínidos. Este es el caso de láser Nd:YAG, uno de los láseres más versátiles y comunes en el ámbito de la conservación y restauración. YAG (Yttrium Aluminium Granate), es un cristal de un óxido de aluminio e ítreo con estructura de granate (Y₃Al₅O₁₂). Si dopamos este cristal con una minúscula proporción de átomos de neodimio (elemento lantánido) obtendremos las modificaciones necesarias en la estructura atómica para que sea una fuente generadora de radiación láser $\lambda=1064\text{ nm}$.

Estimulando la fuente, por medio de corriente eléctrica la luz generada es amplificada por una serie de espejos y conducida a través de un cable de

fibra de vidrio hasta un manipulador que irradiará la pieza. Este manipulador lo maneja el operador, el cual debe focalizar (alejando o acercando) la luz a la pieza que se quiera limpiar. Esta operación implica pericia y experiencia.



Figura 123. Equipo láser (Nd:YAG-SFR) utilizado en este trabajo. Es un equipo portátil con fibra óptica.

Existen dos tipos distintos de láseres Nd:YAG, los que operan en modo SFR (short free running), o bien en modo Q-Switch (Fenic, 2003). El modo short free running emite la luz láser cuando se genera (fotones generados en el orden de los microsegundos) son láseres continuos. Los láseres Q-switch se distinguen por poder generar fotones de duración más corta. La cavidad laser tipo Q es en realidad una medida de la estimulación del láser y por tanto del número de fotones generados por el paso de un fotón a través de la cavidad. Por tanto Q es una medida para caracterizar la calidad de los fotones generados, donde valores altos de Q implican una cantidad baja de fotones, mientras que valores bajos implican gran cantidad de fotones generados. El modo Q-switch es un mecanismo físico para generar pulsos extremadamente

cortos (5-20 ns) y muy energéticos (5-10W). El mecanismo o disparador “switch” que utiliza está construido con una lente polarizadora y una célula Pockel dentro de la cavidad láser. La célula Pockel es un cristal transparente que es capaz de rotar el plano de polarización de la luz cuando pasa un voltaje a su través. Actúa por tanto como trampa reteniendo la luz láser hasta que se abra para dejar salir los fotones acumulados a la vez, es por tanto un conmutador óptico insertado en la caja del láser que espera a la máxima inversión de la población en los iones de neodimio, antes de abrirse. Entonces la onda de luz recorre la caja, despoblando los iones excitados en poblaciones de inversión máximas. Son los láseres Q-Switch los que permiten rápidas vaporizaciones y energías muy por encima del umbral de vaporización.

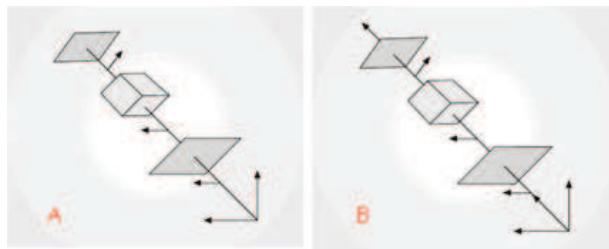


Figura 121. Polarización de la luz por una célula Pockel. 121A la célula opaca con voltaje a su través. 121B la célula transparente sin voltaje.

Además de controlar el manipulador el restaurador que maneje un láser de limpieza debe tomar una decisión importante a la hora de limpiar una pieza: debe ajustar los parámetros del aparato para irradiar la pieza. Los parámetros que normalmente están sujetos a la variación del operador en un láser convencional son los siguientes:

Energía. Se mide en julios (J) o milijulios. Cuanto más energético sea el pulso láser mayor poder destructivo tendrá y por tanto más efectiva será la

limpieza. Pero se debe no superar un umbral de energía que sea capaz de dañar la pieza.

Pulsos. Se mide en hercios ($\text{Hz} = 1/\text{s}$). Es la cantidad de repeticiones láseres que nos dará el aparato por segundo.

Spot. Se mide en milímetros (mm). Es el diámetro de la superficie irradiada por la luz láser a una distancia focalizada. Es importante que la luz esté enfocada sobre la superficie del objeto a limpiar, esto a veces no es fácil porque las capas de suciedad u óxidos no son superficies lisas, sino que suelen ser rugosas y variar en altura, lo suficiente para que influyan en la focalización.

Fluencia. Se mide en Julios por cm^2 (J/cm^2). La fluencia es una unidad de energía por unidad de superficie y es una forma muy útil de referirnos a cuanta energía estamos radiando realmente en nuestra pieza, ya que es una combinación de la Energía y del Spot. Para entender la fluencia se puede hacer una analogía con la presión, que es fuerza por unidad de superficie, así con una misma fuerza aplicada sobre un clavo (una superficie minúscula en la punta) podremos hincarlo en la madera o en la pared, pero un golpe con un mazo (superficie grande en la cabeza del mazo) con la misma fuerza sobre la misma madera o pared no hará que el mazo la perfore. El caso del láser es muy parecido, con una energía si irradiamos áreas pequeñas (bajos spot) podremos hacer gran cantidad de daño a la concreción, pero con la

misma energía irradiada sobre una superficie grande (altos spot) podremos afectar levemente e incluso no afectar en absoluto la concreción que deseamos eliminar.

$$F = (\text{Wattios} \times 100) / \pi \times r^2$$

donde r es el radio del spot

Otros parámetros de importancia que no siempre puede modificar el operador son:

Duración del pulso: Se mide en nanosegundos (10^{-9} s) o microsegundos (10^{-6} s). Determina el tiempo que el láser está irradiando de forma continua el objeto. Los estudios de Siano y Salimbeni (Salimbeni, 2003) indican este parámetro como uno determinante a la hora de controlar la limpieza con láser.

Longitud de onda: Se mide en nanómetros (10^{-9} m).

El láser utilizado para este estudio es un EOS 1000, suministrado por El.En. La fuente es un granate sólido de ítreo y aluminio (Nd:YAG) y trabaja en régimen Short Free (SFR). Emite radiación a una longitud de onda de 1064 nm en el infrarrojo cercano, con pulsos cortos de 60 a 120 microsegundos, en un rango de energía de 0.5 - 1 julio. La repetición del pulso varía de 1 a

10 hercios. La duración del pulso es una variable crucial en la limpieza con láser (166, 206), pero el equipo usado tiene un sistema que automáticamente calcula la duración del pulso en función de la energía y la repetición del pulso dadas.

La aplicación con un pincel de una fina capa de agua sobre la superficie antes del tratamiento láser aumenta la absorción de la pieza, y de forma colateral también sirve para disipar parte del calor que adquiere la pieza al irradiarse. Las superficies oscuras tienden a aumentar la absorción del láser, y precisamente es lo que hace la humectación de la superficie, oscurecerla. A esto se le conoce como *Steam cleaning* y aumenta la efectividad de la limpieza láser.

Los rangos de energía utilizados en la limpieza en esta investigación van desde 0,35 a 0,5 J en el caso de piezas de cobre y aleaciones base cobre y de 0,35 a 0,40 J en objetos de acero de bajo contenido en carbono. Mientras que se probaron con frecuencias que oscilaban de 1 a 20 Hz y la duración del pulso está relacionado con la energía y la frecuencia, pero siempre en un rango de 60 a 120 microsegundos. Dentro de los resultados se darán los parámetros utilizados para la limpieza de cada pieza en concreto. En todos los casos se utilizó *Steam cleaning* con agua destilada para humedecer la superficie.

7.5 Interacción láser materia

Cuando un material es irradiado por luz láser, parte de la energía es absorbida por él, mientras que otra parte es reflejada. Esta capacidad de reflejar la luz se denomina reflectancia (R) y es característica de cada material. En el caso de utilizar el láser para limpieza, esta propiedad cobra una relevancia principal, ya que lo que se pretende es que el material destinado a retirarse por ablación absorba una gran cantidad de energía instantáneamente ($\downarrow R$), mientras que el material que no debería dañarse debería tener una alta reflectancia.

La reflectancia depende de los índices de refracción del aire por el que viaja la luz láser (primer medio) y el material con el que interactúa (segundo medio) de esta forma:

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2$$

Donde n_1 = Primer medio.

n_2 = Segundo medio.

En el caso de los metales:

$$n_{\text{metal}} \propto (\sigma / \omega)$$

Donde σ = conductividad eléctrica ($1/\Omega \cdot m$)

ω = frecuencia de onda incidente ($1/s$)

Viendo la alta reflectancia de los metales (en el oro oscila entre 90 y 98 %) sólo una pequeña cantidad de energía láser incidente será absorbida. Un caso distinto es el que ocurre con sus óxidos los cuales presentan una reflectancia menor.

Esta propiedad ya sería en cierto modo un indicador de cierto grado de selectividad, al discriminar la cantidad de energía absorbida por materiales de distinta naturaleza. Pero hay que tener también en cuenta que la reflectancia es dependiente de la temperatura, la cual aumenta enormemente al absorber energía. En este caso la reflectancia de los metales decrece rápidamente para T próximas a la de fusión. Es por esto, que si se quiere llegar a dañar un metal debería usarse un láser pulsado con un tiempo entre pulsos suficientemente pequeño para evitar que se disipe la energía térmica que ha absorbido el material irradiado. De esta forma a medida que el siguiente pulso sea irradiado sobre el metal calentado tendrá menos reflectancia y alcanzaremos una temperatura cada vez mayor hasta llegar a producir fenómenos de ablación.

La ablación láser es un término que engloba una serie de procesos físico-químicos que alteran el material y engloban fenómenos de vaporización, desorción, sputtering (recubrimientos de una superficie), eyección, etching

(ataque químico), spallation (conversión explosiva de energía térmica en energía cinética) (206), daño, generación de plasma, emisión inducida y blow-off (explosiones), dependiendo de la energía de la luz láser. Estos fenómenos no se suelen dar de forma aislada sino que en muchos casos se producen cooperativamente y no es raro que se produzcan varios de ellos simultáneamente, aunque la ablación no implica necesariamente que se den todos en conjunto.

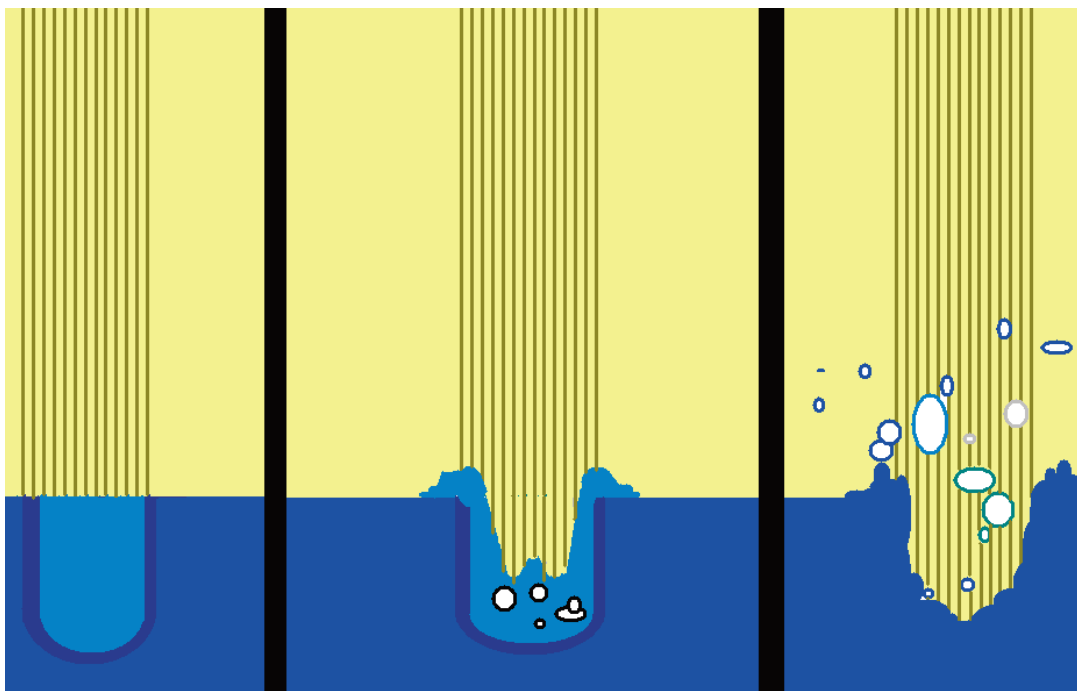


Figura 122. Mecanismo del fenómeno de spallation durante la ablación. En la primera etapa se forma una piscina de microfundido. en la segunda etapa se nuclean defectos en forma de vapor en el seno del microfundido. En la tercera la energía térmica se convierte en cinética eyectando parte del material.

Para abordar el estudio de la interacción con la materia en la ablación láser vamos a tomar como referencia la energía umbral de vaporización (ionización) del sólido irradiado, que en la mayoría de los casos, se referirá a óxidos, hidróxidos, carbonatos, material orgánico, sulfuros, fosfatos y demás concreciones típicas de materiales arqueológicos.

Si la energía absorbida está por debajo del umbral de vaporización del sólido irradiado, podemos encontrarnos con el fenómeno de Spallation. La energía recibida es absorbida por los electrones libres del último nivel ocupado del edificio electrónico del sólido, lo cual calentará la red estructural del sólido por interacciones con la red de los fonones. Al calentarse se formará una pequeña piscina del sólido microfundido. La pérdida de material entonces puede pasar por vaporización de la superficie fundida. Al seguir irradiando la piscina de microfundido generaremos un exceso de energía dentro del sistema que causará que la piscina de fundido supercalentado sufra fluctuaciones en la densidad del fundido. Para acomodarse a estas fluctuaciones se produce un aumento en la energía libre de Gibbs (ΔG), con lo que diminutos defectos en forma de vapor se generarán espontáneamente en el seno del medio uniforme. Una vez formados se produce una nucleación homogénea del vapor que crecerá rápidamente por coalescencia o bien se colapsará sobre sí misma debido a la condensación del fundido en el borde del radio de la burbuja.

Si se crea una burbuja con un radio aceptable para perdurar y no colapsarse ($r > r_{\text{crítico}}$), estas burbujas crecerán rápidamente en tamaño y forma forzando la eyección del fundido con bastante energía cinética en partículas expelidas, resultando en una explosión de la fase. Esta conversión de calor en energía cinética es la verdadera responsable de la “eliminación” del material.

Pero también podemos irradiar con una energía por encima del umbral de

vaporización, en este caso, la energía instantánea es tan grande que estaremos ionizando el material, con lo que se generará un plasma, es decir, un gas iónico eléctricamente neutro, en la superficie de la pieza.

Además se producen otros fenómenos fotomecánicos deseables junto con la absorción de la energía por la materia, como pueden ser proyecciones de cascarillas debido a fenómenos mecánicos de dilatación y contracción de regiones irradiadas o próximas (Cooper 1998), transformaciones químicas de la materia debido a la temperatura alcanzada (Koh, 2003), pirólisis (Lage, 2003) carbonización de la materia orgánica u ondas de choque acústico.

La siguiente tabla es una guía resumen de los fenómenos que se dan al retirar material durante la ablación y el origen de estos. Generalmente los procesos de ablación nombrados con anterioridad, no suelen darse aislados, sino que actúan cooperativamente.

La cantidad de energía absorbida depende en gran medida de la materia irradiada, de su naturaleza, textura y color. Esto da al empleo de la luz láser un grado de selectividad. Idealmente, es posible que la absorción de cierto óxido sea menor que la de un carbonato, con lo que nos encontraríamos una limpieza discriminada. La textura también es importante y quizás su prueba más palpable es la imposibilidad que tenemos de hacer un agujero en un espejo, ya que su absorción es cercana a 0 y por lo tanto la reflexión de la luz láser es casi del 100%. Respecto al color, es un factor a tener muy en

Absorción óptica.	E > Umbral vaporización	Posibilidad de un plasma no convencional	Expansión Cuasi-sónica	Vaporización rápida
		Ionización. Plasma denso	Expansión de la onda de choque del plasma	Destrucción de la materia. Fuerzas internas muy fuertes
		Fase termoelástica	Rápida explosión térmica	Explosión de la materia por fuerzas internas
	E < Umbral vaporización	Expansión termoelástica	Onda de presión de doble fase	Spallation
		Presión recluida	Alto gradiente de presión	Eyección violenta

Tabla XXV. Fenómenos producidos en la eliminación de materia durante la ablación.

cuenta, ya que a pesar de ser láser, no deja de ser luz. Un ejemplo muy conocido por todos de cómo afecta el color en la absorción de la radiación es la nieve, que al ser de color blanco refleja gran cantidad de energía solar pudiendo mantenerse varias horas al sol sin llegar a derretirse.

Todo esto hace en un principio ideal el uso de esta luz para eliminar suciedad o concreciones selectivamente de piezas arqueológicas que necesiten limpieza, sin introducir tensiones mecánicas externas que podrían llevar a ruptura de objetos frágiles o exfoliaciones de la superficie. Si bien la realidad

es que existen gran cantidad de láseres en el mercado y hay que optimizar los parámetros para que se comporte de acuerdo a las necesidades del restaurador. En definitiva es necesaria la comprensión en profundidad de los fenómenos que ocurren en la interacción de luz láser con los metales y sus óxidos, así como la sistematización de los protocolos de utilización para llegar a conseguir que el aparato de ablación de luz láser sea una realidad cotidiana en cualquier taller de restauración.

7.6 Acotar los parámetros de trabajo

En una primera aproximación al abanico de posibilidades de parámetros o set-ups que nos da nuestro aparato láser, vemos que el operador sólo puede influir sobre la energía, el spot y el número de pulsos por segundo. De esta forma se puede llegar a la misma fluencia variando la energía y el spot.

Cómo se dijo con anterioridad, la aplicación del láser se realiza de forma manual, mediante el uso de un manipulador. Por tanto se enfoca sobre la pieza con un láser de apoyo de He/Ne, cuando éste está enfocado, quiere decir que nos encontramos a la distancia entre el objeto y el manipulador que según la energía seleccionada nos dará la fluencia prevista. En este proceso el error del operador es grande, ya que las muestras arqueológicas no poseen superficies planas, sino que presentan una gran cantidad de depresiones y alturas en su morfología debido a la textura de las concreciones, llegando incluso a tener una variación del orden de milímetros según el grado de

degradación del objeto y la naturaleza de su corrosión. Esto lleva a grandes fluctuaciones en el tamaño del spot y por tanto grandes variaciones entre la fluencia elegida por el operador y la fluencia real que se está irradiando en el objeto.

La representación gráfica de la fluencia versus el spot utilizado darán quince curvas, una por cada energía utilizada. Todas ellas tienen la misma forma exponencial decadente según aumenta la fluencia.

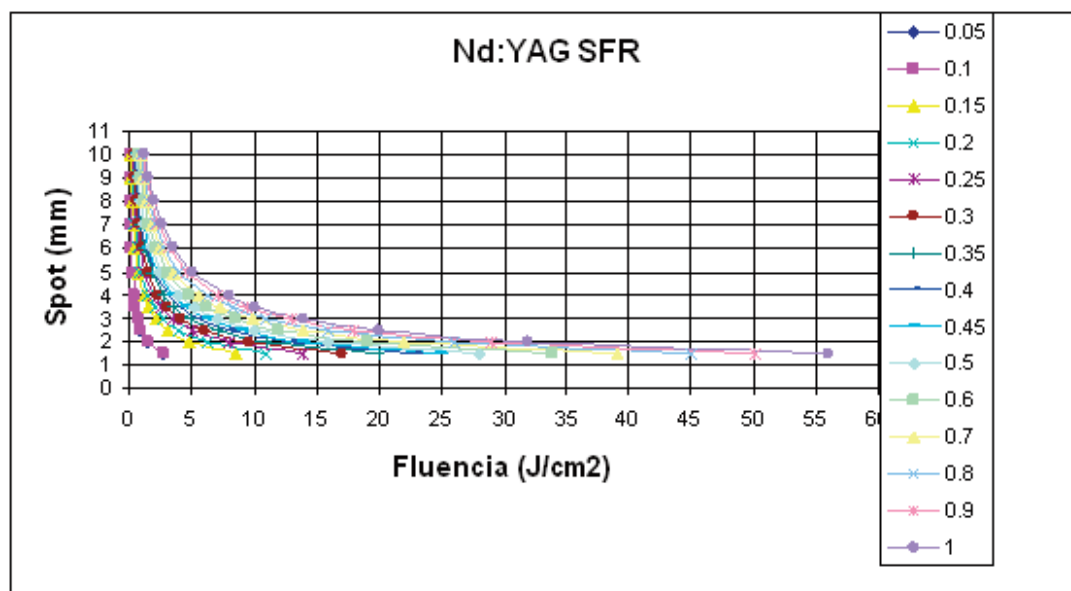


Figura 123. Representación de la fluencia frente al spot láser.

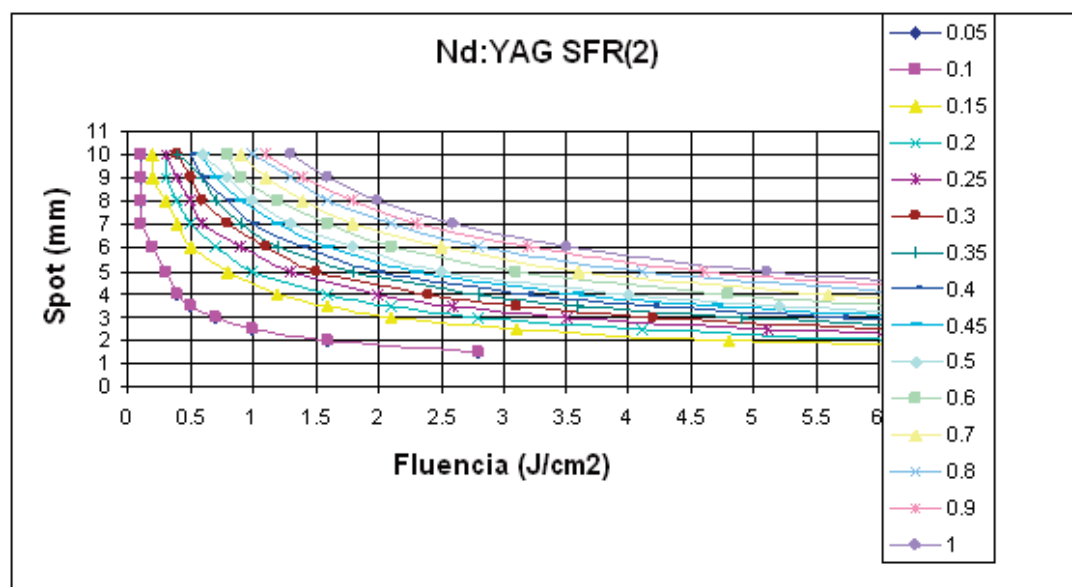


Figura 124. Ampliación de la figura 123. En esta gráfica se aprecia mejor la tendencia de las curvas.

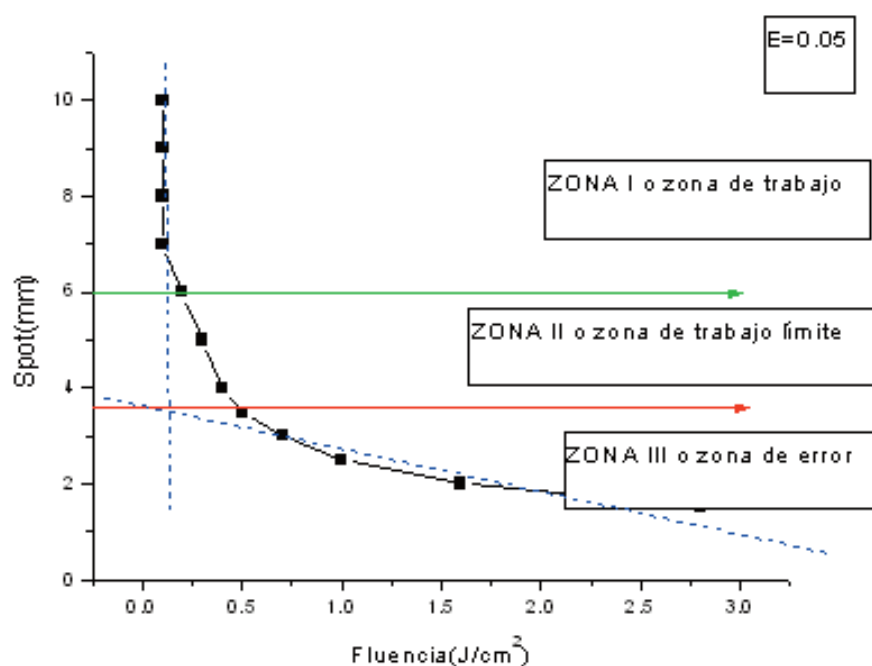


Figura 125. Gráfica correspondiente a la curva fluencia frente spot de energía 0,05 J. Se muestran las zonas propuestas como trabajo, trabajo límite y zona de error.

Cada curva se puede separar en tres zonas para su estudio. La zona I, que presenta una pendiente muy acusada y nos indica que pequeños cambios en el spot conllevarán cambios mínimos de fluencia. Luego encontramos una zona II donde se pierde la linealidad, en esta zona la variación del spot empieza a notarse como pérdidas de fluencia. La zona III ajusta también linealmente a una recta pero de una pendiente mucho menor, en esta región cambios mínimos de spot significarán grandes variaciones de fluencia.

Se ha realizado el cálculo teórico del punto donde la curva pierde su linealidad la zona I para cada curva de energía (figura 124). En la siguiente tabla se muestra el spot límite que acotan la zona I, así como el ajuste lineal de los puntos de esta zona y su error asociado.

En la regresión lineal S es el spot (mm).

F es la fluencia (J/cm^2).

En la tabla XXVI se han obtenido unos coeficientes de regresión R^2 entorno al 0,96 que nos indica una linealidad bastante buena, pero no excelente, si se quisiera reducir aún más el error asociado al operador, para trabajos más exigentes ($R^2 > 0,96$), se podría acotar aún más la zona I. Para rehacer esta nueva zona con menor error asociado sólo habría que quitar el punto inferior en cada recta asociada a las energías.

Energía / J	Spot límite de la zona I	Regresión lineal de la Zona de Trabajo	Coeficiente de Regresión R ²
0,05	6	$S = (-25,00 \pm 14,43) * F + 11,03 \pm 0,39$	0,71
0,10	4	$S = (-12,46 \pm 1,25) * F + 11,76 \pm 0,39$	0,98
0,15	5	$S = (-11,76 \pm 1,70) * F + 11,76 \pm 0,58$	0,97
0,20	5	$S = (-06,43 \pm 1,18) * F + 10,93 \pm 0,93$	0,94
0,25	5	$S = (-4,76 \pm 0,80) * F + 10,67 \pm 0,60$	0,95
0,30	5	$S = (-4,32 \pm 0,61) * F + 11,03 \pm 0,55$	0,96
0,35	5	$S = (-3,53 \pm 0,56) * F + 10,80 \pm 0,58$	0,95
0,40	5	$S = (-3,17 \pm 0,49) * F + 10,82 \pm 0,57$	0,96
0,45	5	$S = (-2,78 \pm 0,43) * F + 10,88 \pm 0,50$	0,96
0,50	6	$S = (-2,55 \pm 0,35) * F + 10,90 \pm 0,51$	0,97
0,60	5	$S = (-2,05 \pm 0,33) * F + 10,81 \pm 0,59$	0,95
0,70	5	$S = (-1,76 \pm 0,28) * F + 10,81 \pm 0,58$	0,95
0,80	5	$S = (-1,56 \pm 0,24) * F + 10,85 \pm 0,58$	0,96
0,90	5	$S = (-1,37 \pm 0,21) * F + 10,79 \pm 0,56$	0,96
1,00	5	$S = (-1,26 \pm 0,20) * F + 10,87 \pm 0,60$	0,95

Tabla XXVI. Regresiones lineales de los tramos de la zona I.

Para acotar la zona III se ha seguido el mismo procedimiento. En la tabla XXVII se muestra el spot límite que acota la zona III, así como el ajuste lineal de sus puntos y su error asociado.

La zona II, de no linealidad, quedará definida por los spots que se encuentran entre la zona I y la zona III.

La zona I por tanto la llamaremos **Zona de Trabajo**, ya que utilizando estos parámetros reduciremos el error experimental o de operador, asegurándonos que la fluencia elegida es la que realmente recibe la pieza. Esta región de errores reducidos, solo nos permite trabajar a entre fluencias de 2 a 0,1 J/cm².

Energía / J	Spot límite de la zona III	Regresión lineal de la Zona de Trabajo	Coeficiente de Regresión R ²
0,05	3	$S = (3,27 \pm 0,24) * F - 0,32 \pm 0,07$	0,96
0,10	3	$S = (3,25 \pm 0,24) * F - 0,32 \pm 0,05$	0,96
0,15	3	$S = (3,27 \pm 0,24) * F - 0,22 \pm 0,05$	0,96
0,20	3	$S = (3,00 \pm 0,21) * F - 0,14 \pm 0,03$	0,96
0,25	3	$S = (2,98 \pm 0,21) * F - 0,11 \pm 0,02$	0,98
0,30	3	$S = (3,26 \pm 0,24) * F - 0,11 \pm 0,02$	0,96
0,35	3	$S = (2,94 \pm 0,23) * F - 0,07 \pm 0,02$	0,97
0,40	3	$S = (2,95 \pm 0,20) * F - 0,06 \pm 0,01$	0,98
0,45	3	$S = (2,97 \pm 0,24) * F - 0,06 \pm 0,01$	0,98
0,50	3	$S = (2,96 \pm 0,20) * F - 0,05 \pm 0,01$	0,98
0,60	3	$S = (2,94 \pm 0,22) * F - 0,04 \pm 0,01$	0,98
0,70	3	$S = (2,96 \pm 0,22) * F - 0,04 \pm 0,01$	0,98
0,80	3	$S = (2,97 \pm 0,19) * F - 0,03 \pm 0,01$	0,98
0,90	3	$S = (2,98 \pm 0,19) * F - 0,03 \pm 0,01$	0,98
1,00	3	$S = (2,96 \pm 0,20) * F - 0,03 \pm 0,10$	0,98

Tabla XXVII. Regresiones lineales de los tramos de la zona I.

La zona II la definiremos como **Zona de Trabajo Límite**, ya que nos va a proporcionar la mayor gama de fluencias. Esta zona es la más utilizada ya que tenemos que llegar a una situación de compromiso entre la fluencia necesaria para producir la ablación deseada y la reducción mínima del error del operador.

La zona III la denominaremos como **Zona de Error**, y no será aconsejable trabajar con esos parámetros.

Las Regiones acotadas por el método propuesto son:

	Energías /J	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Spot /mm	Fluencia /J cm ⁻²															
1,5		2,8	5,7	8,5	11	14	17	20	23	25	28	34	39	45	50	56
2		1,5	3,2	4,8	6,4	8,0	9,6	11	13	14	16	19	22	26	29	32
2,5		1,0	2,0	3,1	4,1	5,1	6,1	7,1	8,1	9,2	10	12	14	16	18	20
3		0,7	1,4	2,1	2,8	3,5	4,2	4,9	5,7	6,4	7,1	8,5	9,9	11	13	14
3,5		0,5	1,0	1,6	2,1	2,6	3,1	3,6	4,2	4,7	5,2	6,2	7,3	8,3	9,4	10
4		0,4	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4	2,8	3,2	3,6	4,0	4,8	5,6	6,4	7,2	8,0
5		0,3	0,5	0,8	1,0	1,3	1,5	1,8	2,0	2,3	2,5	3,1	3,6	4,1	4,6	5,1
6		0,2	0,4	0,5	0,7	0,9	1,1	1,2	1,4	1,6	1,8	2,1	2,5	2,8	3,2	3,5
7		0,1	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	0,9	1,0	1,2	1,3	1,6	1,8	2,1	2,3	2,6
8		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
9		0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,6	0,7	0,8	0,9	1,1	1,3	1,4	1,6
10		0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5	0,6	0,6	0,8	0,9	1,0	1,1	1,3

Tabla XVIII. Regiones acotadas por el modelo de actuación propuesto. La región verde corresponde con la zona de error. La región amarilla corresponde con la zona de trabaja límite. La región azul corresponde con la zona de trabajo.

7.7 Régimen de trabajo

Cuando se irradia con láser Nd:YAG SFR a 1068 nm, se puede optar por dos regímenes de trabajo: limpieza de ablación y limpieza mecánica. Proponer valores fijos en los parámetros láser dependiendo del tipo de material sería una guía útil para un operador, pero debido a la complejidad y heterogeneidad de los objetos arqueológicos sumada al número de variables que se pueden modificar en la generación del láser, puede llevar a daños en el objeto o limpiezas inefectivas. Por tanto, en este apartado se va a discutir que factores del láser afectan en ambos regímenes de limpieza y como deben variar para alcanzar el régimen de ablación o el mecánico, simplificando en algunos casos los fenómenos de interacción láser-materia, pero dando una idea general e intuitiva del comportamiento de un material genérico frente al láser.

Será más adelante al discutir los distintos tipos de materiales arqueológicos ensayados, cuando se de una visión general sobre como van a responder los materiales a ambos regímenes de trabajo. Para finalizar en cada apartado se expondrán casos prácticos con los valores de los parámetros utilizados que servirán de guía para conocer el instrumento láser y para futuras intervenciones.

- Limpieza de ablación. Este tipo de régimen de trabajo conlleva la combinación de los parámetros para llegar a la situación de compromiso en la que $E > E_{\text{umbral de vaporización}}$:

- **Energía:** La absorción óptica del material debe ser capaz de aceptar gran cantidad de energía, por lo tanto se debe trabajar con energías altas o bien combinaciones de energía y spot que lleven a valores de fluencia altas. Por norma general al reducir la energía habrá que reducir el spot.
- **Pulsos o hercios:** Al aumentar el número de pulsos láser que recibe la superficie estamos decrementando el tiempo que posee el material para relajarse o disipar la energía del pulso anterior. Si el número de hercios es suficientemente alto para irradiar el material antes de que este haya disipado completamente su energía la siguiente irradiación va a aumentar la temperatura por encima de la temperatura que adquiere cuando se irradia con un solo pulso. Este efecto aditivo de acumulación de energía o temperatura en el material va a conseguir que se supere la Eumbral.
- **Solapamiento y velocidad de barrido:** El solapamiento se refiere a las zonas del material que reciben dos irradiaciones cuando se somete a dos pulsos sucesivos moviéndose el láser a una velocidad de barrido baja. El solapamiento se da en los extremos de la zona irradiada pues los spots de dos pulsos sucesivos se superponen. Estos valores son críticos al utilizar láseres controlados por brazos mecánicos, pero en el caso del láser de restauración es el operario el que imprimirá la velocidad del barrido y podrá incluso parar el tratamiento si lo considera necesario. Por tanto el control de estos parámetros está fuertemente sometido a la experiencia y pericia del operador. En norma general a menor velocidad de barrido y por tanto mayor

solapamiento producirá un efecto similar a aumentar los hercios y se tenderá hacia el régimen de ablación.

- **Duración de pulso:** La duración de pulso está determinada por el tiempo en el cual el trigger o disparador láser está abierto permitiendo que la energía láser brote del instrumento. Está directamente relacionada con el tipo de láser, por lo tanto un Q-switch tendrá duración de pulso corto (nanosegundos), mientras que un SFR (microsegundo) será una situación de compromiso y un FR (> microsegundos) será un pulso largo.

En el láser utilizado para restauración no se puede variar estos parámetros por lo tanto no se puede controlar la limpieza. Si bien trabajos de Siano y Salambeni (166-171) apuntan a que es un parámetro clave para controlar la limpieza. Por norma general a mayor tiempo de irradiación se tenderá hacia el régimen de ablación.

- Limpieza mecánica. Este tipo de régimen de trabajo conlleva la combinación de los parámetros para llegar a la situación de compromiso en la que $E < E_{\text{umbral de vaporización}}$

- **Energía:** La energía irradiada debe ser suficiente para que sobrepase la absorción óptica del material pero no suficiente para llegar a su umbral de vaporización, por tanto para trabajar en este régimen debemos optar por energías bajas o combinaciones de energía / tamaño del spot que den lugar

a fluencias bajas.

- **Pulsos o hercios:** Para que el régimen mecánico sea eficaz en su limpieza se necesita que el número de hercios sea alto para producir dilataciones y contracciones en los materiales irradiados que lleven a una ruptura por fatiga, la nucleación y propagación de grietas y finalmente una eyección de parte del material. Como se ha comentado anteriormente al aumentar el número de hercios aumenta la temperatura/energía puntualmente y por tanto nos estamos llevando las condiciones al régimen de fusión del material para terminar con el régimen de ablación, condiciones no deseables en la limpieza mecánica por láser. Por tanto se hace necesario introducir un elemento externo refrigerante, que evacue calor y energía y por tanto se pueda trabajar a un elevado número de hercios sin sobrepasar la E fusión o E de vaporización.

- **Refrigerante:** Nos referimos a una sustancia externa que aplica el operador entre el material a limpiar y la fuente láser que debe cumplir las siguientes características:

- Disipar calor.
- Ser transparente para no impedir el control visual del operador.
- No dañar/corroer/atacar químicamente al material irradiado.
- Tener un alto punto de ignición, ya que debe disipar calor no debe inflamarse fácilmente.

- Retirarse fácilmente del material irradiado una vez acabada la limpieza.

Se ha probado con varios materiales de estas características en el régimen de limpieza mecánica y en los apartados siguientes se detallará la naturaleza del refrigerante en función del material y su grado de éxito. Basta decir en este apartado que para materiales no metálicos el agua ha funcionado con bastante eficacia, mientras que para materiales metálicos se ha tratado con disolventes orgánicos y geles obteniéndose distintos grados de éxito.

- **Solapamiento y velocidad de barrido:** Una vez más para obtener buenos resultados en el régimen de limpieza mecánica es necesario un alto solapamiento y bajas velocidades de barrido, condiciones que llevan a fusión y régimen de ablación, por lo tanto es necesario el uso de refrigerante.

- **Duración de pulso:** Duraciones de pulsos bajas van a favorecer el régimen de limpieza mecánica.

La siguiente tabla es un resumen de las condiciones comentadas:

Parámetro	Régimen de ablación	Régimen mecánico
Energía	↑	↓
Hercios	↑	↑
Solapamiento / Vel barrido	↓	↓
Refrigerante	No	Sí
Duración del pulso	↑	↓

Tabla XXIX. Resumen esquemático de las condiciones utilizadas para tender hacia un régimen de ablación o un régimen mecánico.

7.8 Intervención sobre distintos materiales arqueológicos y valoración del uso del láser

7.7.1 Material cerámico

Este tipo de materiales está compuesto principalmente por compuestos inorgánicos de la familia de las arcillas, donde es muy común encontrar silicatos y algún carbonato. En general se caracterizan por poseer propiedades refractarias, es decir, un alto punto de fusión, dureza, resistencia y fragilidad. Sus alteraciones más frecuentes conllevan concreciones de tierras y minerales que distorsionan su perfil, y que poseen una naturaleza química muy similar a los componentes de la cerámica. Otra causa común de degradación son las sales solubles, en especial cloruros, que se alojan en las cavidades porosas de la superficie de la cerámica. Al variar las condiciones de humedad relativa, típicamente al ser desenterradas, cristalizan aumentando su volumen. La consecuencia es que la presión de las sales al cristalizar propaga grietas,

descaman la superficie y afloran a superficie como una eflorescencia. Este problema es particularmente grave si la cerámica posee una barbotina o recubrimiento, o bien está pintada, ya que la eflorescencia de las sales arruina por completo la decoración. También son muy frecuentes las fracturas y roturas.

La intervención clásica en estos objetos conlleva dos pasos, una limpieza y una desalación. La limpieza de las tierras y concreciones es mecánica y se realiza con bisturí y pinceles. En algunos casos se combina en limpieza química utilizando un ácido nítrico o sulfúrico muy suave, al 5% m/V para atacar ligeramente o “reblandecer” las concreciones. Debido a la similitud de la naturaleza química de las concreciones a eliminar y la superficie del objeto a preservar se desaconseja utilizar ácidos inorgánicos concentrados. El segundo paso es una desalación en la cual se sumerge el objeto en un contenedor con agua desionizada para que el gradiente de concentración fuerce a las sales solubles del interior de la cerámica a pasar al agua en disolución. El procedimiento consiste en cambiar el agua desionizada cuando esta llega al equilibrio de sales disueltas y en el interior de los poros de la cerámica. Para que el tratamiento esté completo faltaría una etapa de reintegración de las “lagunas” o partes perdidas de la superficie y unión de los fragmentos para reconstruir su forma y una última etapa de consolidación y protección en la que la superficie se impregna de un silano o una resina acrílica para que no esté en contacto con la atmósfera y evitar futuras degradaciones.

El uso del láser dentro de la intervención de cerámicas se centra en la limpieza de las concreciones, en algunos casos combinándose con la acción mecánica del cepillado con pinceles con distinta dureza de cerdas e incluso, en algunos casos la sustitución completa de la limpieza mecánica clásica. Para llevar a cabo esta intervención se tiende al régimen mecánico sirviéndose del parámetro de la refrigeración como principal elemento para alcanzar este tipo de régimen de trabajo. La naturaleza química de la cerámica permite sumergirla totalmente en agua sin peligro de deterioro del objeto. Se trabajará entonces con un contenedor, que bien puede ser de plástico, lleno de agua desionizada y el objeto completamente sumergido. La irradiación láser en este caso nos permite jugar con parámetros de energía y tamaño del spot moderados manteniendo los hercios a valores altos, entre 10 y 20 Hz. Estas condiciones van a producir el desprendimiento de las concreciones sin calentamiento del objeto ya que el calor absorbido es disipado por el medio. En los alrededores del objeto irradiado la temperatura del agua puede aumentar llegando a formar pequeñas burbujas de vapor en el seno del líquido las cuales escapan hacia la superficie en forma de burbujas. Este hecho es beneficioso para la limpieza ya que si se forman entre la concreción y la propia superficie del objeto se producirá un efecto de cavitación de las burbujas que golpean a la concreción en su cara interior ayudando a su desprendimiento. Cuando se produce este fenómeno las concreciones se desprenden en formas de “lajas” o placas obteniéndose la superficie original del objeto. Es conveniente cada cierto tiempo sacar el objeto del agua y cepillar suavemente para desprender parte de las

concreciones afectadas por láser. Esto es una ventaja comparada con la limpieza mecánica tradicional con herramientas de revolución como el microtorno, las cuales rebajan el espesor de las concreciones cortando con un abrasivo su espesor pero queda a criterio del operador cuando deben parar y por tanto se puede “reinventar” la superficie o modificar su forma.

Cuando tratamos con cerámicas decoradas no es beneficioso para el objeto tratamientos largos de inmersión, por tanto vamos a utilizar la acción del refrigerante aplicado con un pincel sobre el objeto. Se trata por tanto de humectar la superficie e irradiar con el láser. En este caso utilizaremos unos parámetros más suaves y deberemos aplicar agua desionizada con el pincel antes de cada irradiación. Con este método se consigue eliminar las concreciones sin llegar a alterara o eliminar el pigmento.

En casos en los que las concreciones son silicatos estamos ante un problema de difícil solución ya que la absorción de los silicatos y en especial del óxido de silicio por el láser es realmente baja, por lo tanto si debajo de ellos tenemos una superficie delicada, como una cerámica pintada, no podemos aumentar la fluencia ya que corremos el riesgo de afectar al sustrato. Cuando se da este caso se recurre a utilizar un material intermedio capaz de absorber la radiación láser y poder transmitirla al silicato. Este material son pigmentos de anilina, en especial el de color rojo. Se pinta con estos pigmentos solamente sobre el silicato como si se tratara de una mascarilla, se humedece a continuación y por último se irradia con bajos hercios para no perder el

control de las zonas irradiadas. La energía del láser es absorbida por el pigmento de anilina y transmitida al silicato, el cual acabará eyectándose del objeto sin causar daño a la pintura original del sustrato de la cerámica pintada.

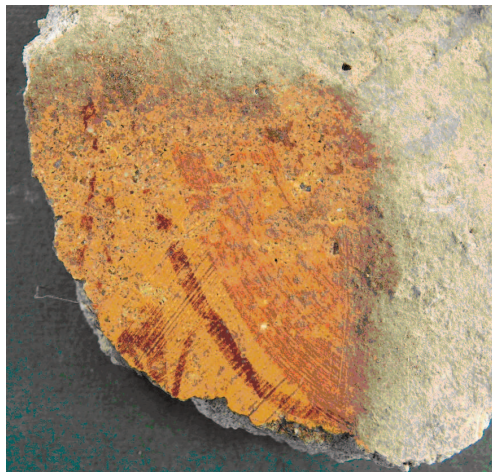
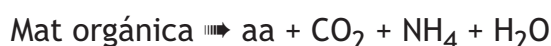


Figura 126. Cata laser en una pintura mural.

7.8.2 Material óseo

Este tipo de materiales está compuesto principalmente por hidroxiapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ y carbonato cálcico CaCO_3 (material inorgánico 69%) más colágeno (material inorgánico 22%), más agua, y pequeñas cantidades de otros elementos como cloro, fluor, sodio, magnesio procedentes de la dieta del individuo. Cuando el individuo muere y el hueso es enterrado la bacteria *Clostridium histolyticum* es la responsable de comenzar los procesos de descomposición de la materia orgánica.



Esto permite que los poros del hueso se liberen de la materia orgánica que los rodea y se pueda producir un intercambio de cationes (disueltos en agua)

entre el hueso y el suelo. Entonces da comienzo la degradación del hueso, la cual está sujeta a los siguientes factores de su entorno:

- Temperatura.
- Humedad.
- Tipo de suelo (tamaño de partícula, volumen del poro) relacionado con la aireación a la que está expuesto el hueso enterrado.
- pH del suelo.
- Presión que soporta.
- Presencia de microorganismos.

Los factores de los suelos que promueven una mayor degradación del hueso son elevadas temperaturas, altas tasas de humedad, partículas grandes con grandes volúmenes de poro que permiten que llegue una cantidad grande de oxígeno al hueso enterrado, pH ácidos, alta presión que puede llevar a fractura y generar así nuevas superficies de degradación del hueso y abundantes microorganismos.

Estos factores permiten la alteración de la composición del hueso dándose un intercambio de cationes supeditado al pH del suelo.

Sustitución del Ca de la hidroxiapatita por Fe da lugar a la Livianita.

Sustitución del Ca de la hidroxiapatita por Al da lugar a Krandalita.

Sustitución del Ca de la hidroxiapatita por K y Al da lugar a la Taranakita.

Inclusiones de carbonatos da lugar a la Dallita.

En medios ácidos los iones hidróxido y algunos iones de calcio que constituyen la hidroxiapatita se sustituyen por protones dando lugar a ácido fosfórico en algunas zonas de la estructura de la hidroxiapatita, estas zonas ácidas se unen a elementos del suelo como hierro y el aluminio llevando a la paulatina destrucción del hueso, es decir el hueso lentamente se disuelve en suelo. Esta destrucción del hueso a la vez que se transforma en otros minerales son los procesos de fosilización.

No es de extrañar que el material óseo de origen arqueológico se encuentren a medio camino entre lo que fue un hueso y un material pétreo fósil en el que se convertirá en el transcurso de los años venideros. Por lo tanto dependiendo del entorno geoquímico y de la antigüedad podemos encontrarnos distintas problemáticas. En el caso de huesos poco alterados tendremos altas cantidades de colágeno y materia orgánica, el cual puede combustionarse o quemarse al ser irradiado con el láser dando lugar a carbono y un aspecto oscuro de la superficie.

Otro problema que tenemos que afrontar a la hora de la limpieza de material óseo es que las concreciones deformantes adheridas al hueso que debemos limpiar son de una naturaleza química muy semejante a la composición del propio hueso, se trata de carbonato calcio, arcillas, granos de sílice o silicatos. Por lo tanto tradicionalmente se ha recurrido a métodos mecánicos

en su limpieza. Una vez más microtornos, bisturís y espátula de ultrasonidos son las herramientas preferidas para limpiar la superficie.

La utilidad del uso del láser para limpiar este tipo de material reside en que no deja marcas en la superficie del hueso, mientras que las herramientas tradicionales pueden arañar la superficie o marcarla. Este hecho puede llevar a confusión en investigaciones del tipo taxonómicas y antropológicos donde se busca en los huesos huellas de descarnamiento o carnicería producidas por cuchillas de sílex cuando se despiezaba el cadáver para obtener carne. Este tipo de investigaciones puede dar conocimiento de la dieta o incluso de canibalismo cuando se encuentra en huesos humanos. El estudio realizado para valorar la eficacia del láser en huesos se realizó en conjunción con el departamento de conservación del yacimiento de Atapuerca en huesos de bóvidos semifosilizados datados del pleistoceno.

El láser sobre el hueso y los sedimentos adheridos mostraban que podían retirar las concreciones, pero si el hueso era irradiado su color se tornaba en gris negruzco. Por lo tanto para mejorar el régimen mecánico del láser se introdujo el hueso en un recipiente de pirex lleno de agua. Las condiciones utilizadas fueron 0,7-1 J con spots de 6mm dando fluencias que variaban entre 2,5 y 3,5 J/cm² y un régimen alto de pulsos entre 4 y 6 Hz. El hueso es irradiado durante su inmersión total en agua desionizada a través del pirex y la diferencia de color entre el blanco del material óseo y el rojo-marrón de las concreciones funciona como un filtro de absorción. El color blanco del

hueso absorbe poca energía del láser y es disipada por el medio sin llegar a producir combustión en su superficie, mientras que el color oscuro de los sedimentos absorbe suficiente energía para producir una onda de choque mecánico y eyectar las concreciones descubriendo una superficie del hueso limpia y con las marcas originales que puedo tener el hueso en el momento de su abandono. Como en el caso del material cerámico, la formación de burbujas en el seno del líquido y en las inmediaciones de la superficie del hueso (interfase hueso/sedimento) producen un efecto de cavitación que ayuda a desprender los sedimentos en forma de “lajas” o placas.

Este caso de limpieza se revela como las condiciones ideales para el uso del láser, ya que el sustrato (hueso) no es dañado por el láser pero sí se ve afectado las concreciones sobre él. Por lo tanto permite al operador trabajar de forma rápida y se ha revelado en los casos en que los sedimentos son duros como una limpieza más rápida que la llevada a cabo manualmente. Comparar la velocidad de trabajo no es fácil ya que depende de la pericia y experiencia del operador. Estas conclusiones experimentales fueron llevadas a cabo por la restauradora Lucía López-Polín del yacimiento de Atapuerca, profesional con varios años de trabajo en dicho yacimiento.

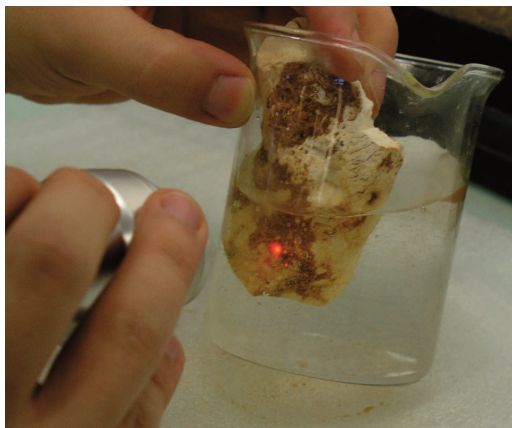


Figura 126. Intervención láser en material óseo.

7.8.3 Material de hierro

Empezaremos este apartado como los anteriores tratando el tema de la degradación del material. Cómo en el caso del hierro y el acero es un tema complejo y profundizar en él llevaría mucho espacio, los siguientes párrafos pretenden resumir al lector las nociones básicas de la corrosión en objetos arqueológicos aportando la bibliografía necesaria para ampliar su estudio para quien esté interesado.

El hierro o el acero presentan tres óxidos que van a estar implicados en sus procesos de corrosión: Fe_{1-x}O (Wustita u óxido ferroso), Fe_2O_3 (Hematita u óxido férrico), Fe_3O_4 (Magnetita u óxido ferroso-férrico).

Los objetos de acero de bajo contenido en carbono presentan una estratigrafía en la que su óxido más estable es la magnetita, con lo cual consideraremos a este óxido como pátina protectora por sus propiedades de tenacidad y baja porosidad. Sus características se deben a poseer estructura del tipo espinela. Encima de esta se encuentran otras fases de óxidos cada vez más ricas en oxígeno. La wustita y hematita componen el llamado vulgarmente “orín” o corrosión parda rojiza característica de las superficies que están en contacto con el oxígeno, mientras que según crecen las capas de óxido, la difusión del oxígeno está cada vez más impedida retornando la hematita, con el tiempo, al óxido más estable, la magnetita. Por esto es de esperar que las capas más superficiales de óxidos sean de hematita y las más internas de magnetita. Una vez más la realidad es más compleja pues el

agrietamiento de estas capas puede llevar a nuevos focos de corrosión interna en los que encontramos hematita por debajo de la magnetita, pero esto habría que estudiarlo en cada pieza en cuestión.

Encima de los óxidos es muy frecuente encontrar las capas de hidróxidos, donde el óxido ha incluido humedad del ambiente en su estructura dando lugar a un gran número de compuestos estables. Estos compuestos suelen ser hidrofílicos debido a la presencia de grupos OH^- . La limonita es un hidróxido característico de objetos que han estado en contacto con gran cantidad de humedad o incluso sumergidos en agua durante un periodo largo de tiempo.

No es raro encontrar compuestos de sulfuros o sulfatos de hierro, en cierto tipo de suelos o en enterramientos donde abunda la materia orgánica y por tanto bacterias cuyo ciclo posee el azufre como subproducto.

Otro tipo de corrosión típica del hierro es su carbonatación para formar siderita. Encontramos por norma general esta degradación en suelos ácidos con humedad, ya que su formación se basa en equilibrios ácido/base entre el ácido carbónico y el objeto metálico.

Pero quizás la corrosión más perjudicial sean los productos que contienen cloro. Los cloruros están presentes en el interior de los objetos en dos formas diferentes, o bien atrapados dentro de la red estructural de los productos de corrosión, fundamentalmente los oxihidróxidos, como puede ser la

akaganeita, o bien como cloruro ferroso hidratado, localizado en la interfase metal-corrosión, como puede ser la lawrencita o la Molysita.

El caso de la akagenita es una estructura de hidróxido de hierro con grandes canales donde se alojan los iones cloruros (de pequeño tamaño). Estos iones cloro representan un gran reto en la limpieza de objetos arqueológicos ya que resultan muy inaccesibles a las moléculas de los baños estabilizadores y por tanto difíciles de eliminar, siendo la concentración del cloruro suficiente para acentuar la corrosión y promover nuevos ciclos de corrosión.

Debido al daño producido por los compuestos con cloro y su dificultad a la hora de su eliminación, es conveniente profundizar un poco en su formación y las consecuencias que puede ocasionar su presencia:

El primer paso es la disolución de hierro por reacción anódica.



Si el ambiente es de alta concentración en cloruros, normalmente se formarán cloruros ferrosos.



El cloruro ferroso ahora puede combinarse con los iones hidroxilos en una

reacción catódica y el resultado es la precipitación de hidróxido de hierro, quedando libres dos iones cloro, que pueden reaccionar con más iones ferrosos. De esta forma el ión cloruro juega un papel catalítico y no desaparece del ciclo de corrosión.



Bajo condiciones alcalinas el cloruro ferroso se transforma en cloruro ferroso básico.



Ahora este cloruro ferroso básico puede evolucionar de dos formas según sus condiciones de oxidación. En condiciones de oxidación media se forma α -FeO(OH) + β -FeO(OH) + Fe₃O₄. Si bien en condiciones más oxidantes:



Esta serie de reacciones conlleva tres consecuencias fatales. La akagenita es muy poco densa, luego su volumen aumenta considerablemente en su formación, provocando tensiones internas que fracturan las demás capas de óxidos y permitiendo la entrada de oxígeno y reactivan la corrosión en zonas adyacentes ya pasivadas. Además, produce ácido clorhídrico, capaz de redissolver la pátina de magnetita e incluso el núcleo metálico. Por último, la

akagenita es muy inestable, luego en condiciones de alta humedad relativa, se hidroliza retornando a α -Fe(OH) y ácido clorhídrico.

Todos los productos de corrosión con elementos de transición, poseen electrones de tipo d en bandas que caen dentro del visible, confiriendo colores característicos a cada tipo de corrosión. Por ejemplo el Fe^{3+} encontrado en la hematita y en algún hidróxido es el responsable de su color rojizo. Esto es una ventaja pues se puede llevar a cabo una estimación por su aspecto del tipo de corrosión encontrada. Pero esto no deja de ser una estimación y además la práctica a la hora de reconocer estos productos cotejándolos con análisis de difracción de rayos X fiables, es los que realmente dará cierta seguridad a la hora de asignarlos visualmente.

La corrosión del objeto puede afectar a este en mayor o menor medida según sean las características del entorno de enterramiento. Existen una serie de factores que van a ser decisivos para el desarrollo de la corrosión:

- pH.
- Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$)
- Potencial Redox (mV)
- Conductividad (25°C) ($\mu\text{S} / \text{cm}$)
- Humedad (%)
- Contenido en materia orgánica (%)
- Contenido en cloruros ($\mu\text{g} / \text{g}$)

Compuesto o mineral	Fórmula	Color o aspecto
Hidróxido ferroso	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Verde pálido
Hidróxido férrico	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Rojo-marrón
Limonita	$\text{FeO}(\text{OH})$	Amarillo
Ghoetita	$\alpha\text{-FeOOH}$	Marrón
Akagenita	$\beta\text{-FeOOH}$	Marrón pardo
Lepidocrocita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Marrón-rojizo
Wustita	Fe_{1-x}O	Negro
Hematita	Fe_2O_3	Rojo pardo
Hematita hidratada	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Rojo pardo
Magnetita	Fe_3O_4	Negro / Negro brillante
Magnetita hidratada	$2 \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Verde
Cloruro ferroso	FeCl_2	Gris-amarillento
Lawrencita	$\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Marrón-verde
Cloruro férrico	$\text{FeCl}_3 \cdot$	Marrón-negro
Molysita	$\text{FeCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Marrón-rojo
Oxicloruro	FeOCl	Marrón
Trolita	FeS	Negro
Pirita	FeS_2	Amarillo y brillante
Siderita	FeCO_3	Gris
Rocenita	$\text{FeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Gris
Melanterita	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Azul-gris
Vivianita	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4) \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	Azul-verde
Gruenerita	FeSiO_3	Gris-verde
Fayalita	FeSiO_4	Marrón-negro

Tabla XXX. Productos de corrosión típica esperados en objetos arqueológicos de hierro con bajo contenido en carbono.

- Contenido en sulfatos ($\mu\text{g} / \text{g}$)
- Contenido en carbonatos ($\mu\text{g} / \text{g}$)

Dependiendo de los factores se producirá la corrosión según el mecanismo de reducción de O_2 o bien según el mecanismo de reducción de protones, pero si existen bacterias anaeróbicas en el entorno del objeto el mecanismo que predomina será entonces el de corrosión bacteriana.

Para simplificar la complejidad de compuestos que podemos encontrar en la superficie de un objeto de hierro rescatado de un yacimiento vamos a utilizar el esquema de estratigrafía de degradación propuesto por Chitty en 2005 en su estudio del problema de estabilidad a largo plazo de refuerzos de barras de hierro embebidas en cemento (211).

Chitty divide la corrosión en cuatro zonas:

(M) “metallic core / núcleo metálico” que corresponde con el núcleo metálico de hierro.

(DPL) “dense product layer / capa de productos densos de corrosión” que corresponde con una zona alrededor del núcleo donde se sitúan los productos de corrosión de mayor densidad. Se puede identificar esta capa como la pátina o la superficie original del objeto y en muchos casos está compuesta en su mayor parte por magnetita o bien maghemita con inclusiones en forma

de islas de hematita, gohetita o siderita. Sea cual fuere el caso particular esta zona está compuesta principalmente por óxidos de hierro del tipo espinela.

(TM) “transformed médium / medio transformado” Esta zona de óxidos son voluminosos y distorsionan la forma del objeto. Se puede decir que está formada por hematita, hidróxidos, carbonatos, partículas de silicio, etcétera. Realmente su composición no es fija y depende de las condiciones del enterramiento.

(S) “soil / tierras” Es la última capa que envuelve el objeto. Está constituida principalmente por tierras, arcillas, carbonatos, y es la capa más externa que se puede decir que tiene entidad como parte del objeto. Sería la frontera en las partes más óxidadas o hidroxioxidadas y desplazadas del núcleo del objeto de hierro y el principio del suelo o contenedor geoquímico circundante.

Las siguientes imágenes ilustran la corrosión típica de objetos de hierro. En la primera imagen perteneciente a un clavo de época romana muestra la secuencia de estratos M/DPL/TM/S. La segunda imagen es un clavo cuadrangular que ha sufrido una fractura interna. La tercera imagen también perteneciente a otro clavo muestra una fractura interna en un estado de corrosión más avanzado, se puede comprender la complejidad de la corrosión pues la fractura ha creado nuevas superficies que se desarrollarán con la estratigrafía M/DPL/TM/S en el interior del objeto. La cuarta fotografía

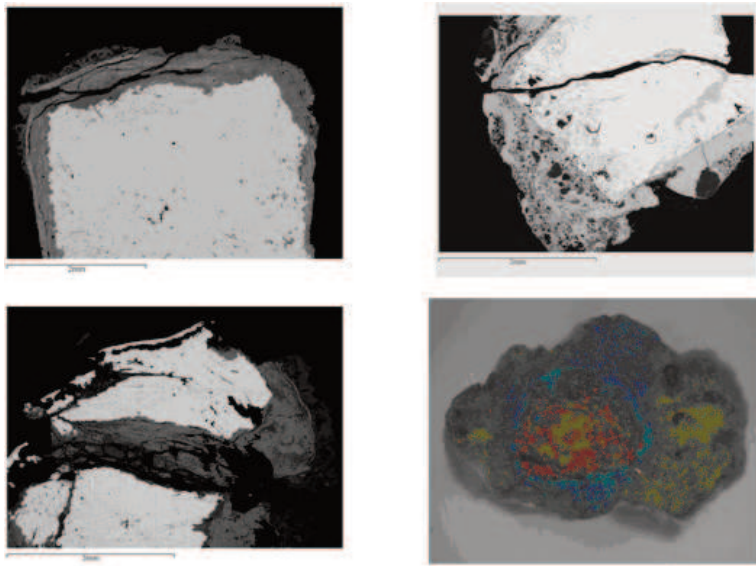


Figura 128. Sección de clavos arqueológicos con distintos grados de corrosión.

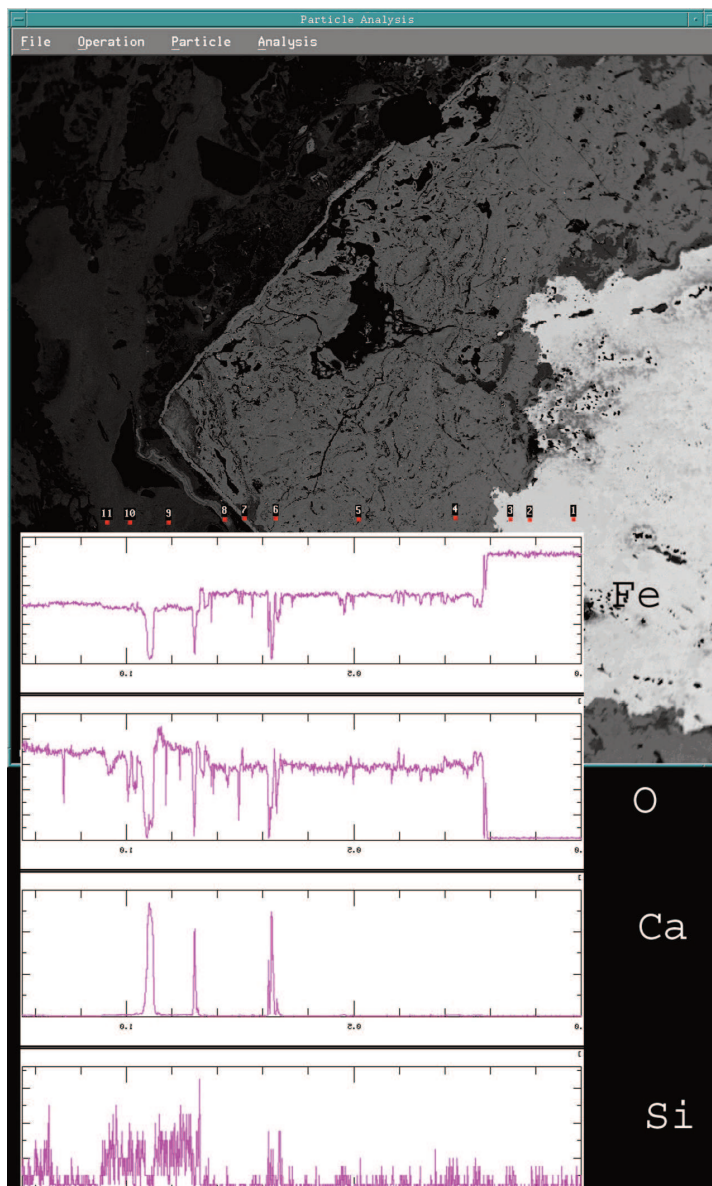


Figura 129. Análisis de microsonda en línea de la corrosión de un clavo de hierro.

corresponde a una lanza ibérica (soliferrum) completamente mineralizada. Se aprecia la zona DPL que conserva la sección circular del objeto más o menos destorionada, pero en su interior en vez de ser productos densos de corrosión encontramos hidróxidos al igual que en la superficie. La estratigrafía de este objeto sería TM/DPL/TM/S.

En la restauración y limpieza de este tipo de material se pretende retirar la capa de medio transformado TM y tierras S. La operación se realiza normalmente por medios mecánicos, pero al ser la corrosión del hierro muy dura no se utilizará bisturí ni espátula ultrasónica y se limitará a utilizar microtornos o micro proyección de áridos. Ambos métodos tienen la ventaja de ser rápidos pero presentan las siguientes desventajas:

- En objetos muy afectados por la corrosión en los que parte de ellos o en su totalidad están completamente mineralizados pueden nuclear grietas o propagar las ya existentes debido a la presión y a la vibración del instrumento de limpieza. Esto conlleva a la ruptura del objeto.
- La recuperación completa de la superficie original depende en gran medida de la pericia, habilidad, experiencia y conocimiento del restaurador. El uso del microtorno puede generar superficies con marcas o “surcos” en la superficie original si no se ha utilizado adecuadamente el instrumento.
- Nielados, damasquinados, decoraciones en cobre suelen quedar ocultos bajo

capas de corrosión con los métodos mecánicos. Ocultando así información sobre el verdadero aspecto del objeto.

- La morfología de ciertos objetos con resquicios, ribetes, agujeros pasantes y pequeñas hendiduras son difíciles de limpiar con microtorno pues no hay espacio para introducir la herramienta.

Cuando se da alguna de estas dificultades entonces es recomendable utilizar el láser para la limpieza pues presenta las siguientes ventajas:

- No introduce vibración ni toca físicamente el objeto.
- La limpieza láser retira la corrosión capa a capa de forma lenta pero con control del operador. Cuando el láser llega a la capa de productos densos de corrosión DPL la absorción de luz láser baja notablemente, por lo tanto se recupera la superficie original sin que el operador deba tomar decisiones sobre si es o no realmente la superficie original el nivel de limpieza al que ha llegado.
- Por tanto es capaz de bajar en la estratigrafía de corrosión más de lo que se atrevería un restaurador con microtorno y es muy posible encontrar decoraciones ocultas por la corrosión.
- El láser es un haz de luz y puede llegar a cualquier resquicio o zona

geométrica complicada que tenga el objeto.

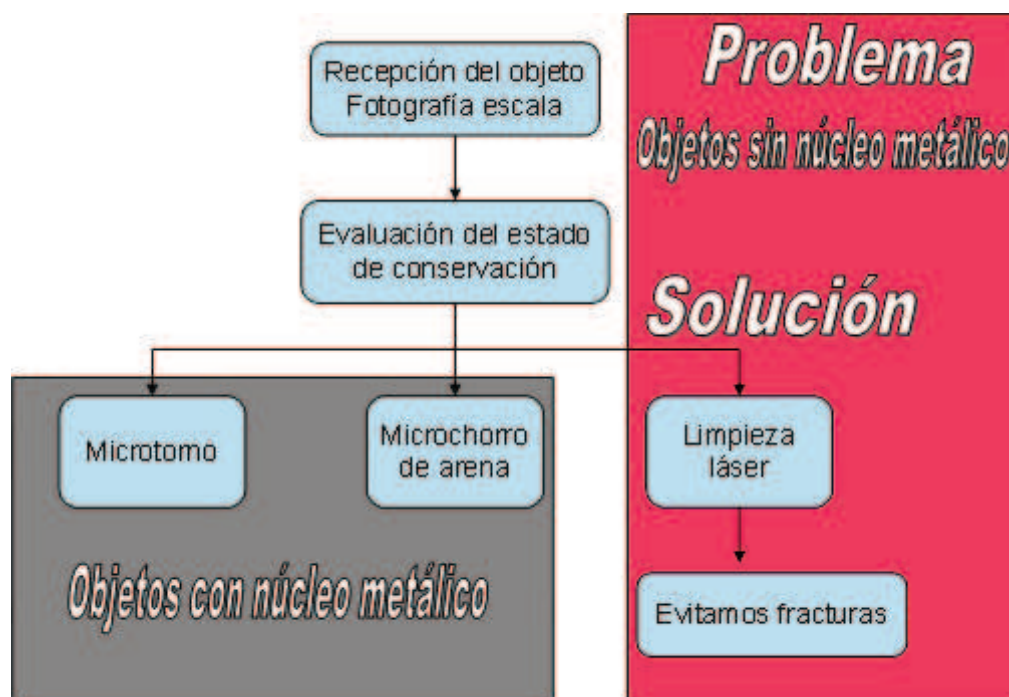


Figura 130. Diagrama de las estrategias de intervención en hierros arqueológicos.

Para evaluar la bondad del láser como método de limpieza primero se realizaron limpiezas en un cuchillo también de época romana y sobre clavos de época romana. Estos objetos no presentan las necesidades de utilizar el láser pero al ser los clavos muy abundantes y muy similares entre sí se pudo conseguir el permiso del arqueólogo para realizar metalografías en ellos. Los clavos son probetas arqueológicas magníficas para realizar pruebas limpieza con cualquier nueva tecnología.

La metodología utilizada conlleva utilizar unos parámetros que se encuentran en la frontera en el régimen mecánico y el régimen de ablación. La superficie se humecta con agua desionizada y un pincel para aumentar la absorción del láser y de manera secundaria refrigerar. Acabado un barrido o una serie de

pulsos sobre la superficie se cepilla con un pincel y se realiza el siguiente barrido. La siguiente imagen muestra la evolución en función del número de barridos o pulsos. Se utilizó una energía de 0,45 J con un spot de 3 mm y una frecuencia de 10 Hz.



Figura 131. Catas de limpieza láser en un cuchillo romano.

Antes del láser	Zona A 1 barrido	Zona B 4 barridos	Zona D 7 barridos
Calcita	Calcita	-	-
Cuarzo	Cuarzo	Cuarzo	-
Magnesium aluminum silicate	Magnesium aluminium iron oxide	-	-
Ghoetite	-	Wustita	Wustita
-	-	Magnetita	Magnetita

Tabla XXXI. Resultados de la difracción de rayos X sobre la superficie del cuchillo mostrado en la figura 131.

Comprobamos que después de cuatro barridos sobre la superficie hemos conseguido eliminar la calcita tanto por eyección de sedimentos como por la pirólisis del carbonato. El cuarzo es más complicado de eliminar ya que no posee una gran absorción del láser por lo tanto no vamos a afectar a las

partículas, pero se elimina ya que sí afectamos a los óxidos y tierras que están atrapando la partícula silícea. Cuando hemos eliminado la corrosión que embebe la partícula esta se desprende o bien se eyecta por acción mecánica. En los últimos estadios de limpieza encontramos únicamente magnetita y wustita. Lo cual nos indica que hemos llegado a la DPL formada principalmente por magnetita y podemos para la limpieza. Si bien aparece la wustita, este óxido de hierro se muy poco estable y se desarrolla en condiciones sintéticas, en especial a alta temperatura, por lo tanto estamos induciendo transformaciones térmicas al trabajar en el régimen de ablación. El efecto que este régimen conlleva en la corrosión de hierro se tratará en extensión más adelante en el apartado de efectos colaterales de la ablación láser.

Para obtener una visión más general de cómo evoluciona la limpieza a continuación se muestra una micrografía en sección de los clavos limpiados con láser. Se han limpiado las distintas caras del calvo cuadrangular con distintas parámetros para poder comparar el nivel de limpieza en las mismas condiciones.

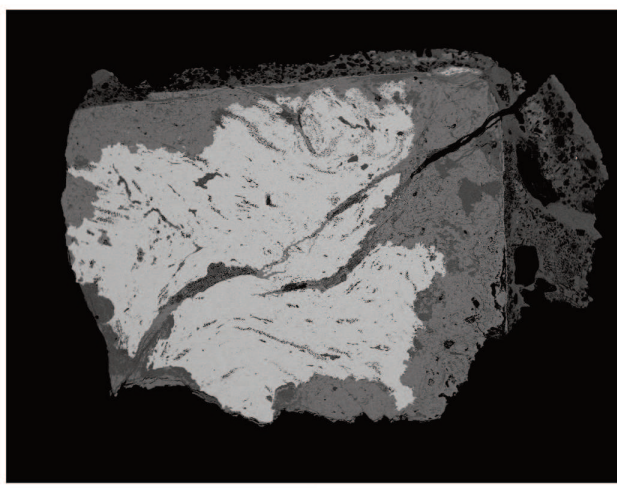


Figura 132. Sección de clavo tratada con láser. El lado derecho se mantuvo sin tratamiento, el superior muestra un tratamiento insuficiente o se encuentra a media limpieza, el lado izquierdo e inferior se ha limpiado hasta la pátina.

La cara de la derecha no se ha tratado y se puede ver el espesor original de la corrosión y la secuencia M/DPL/TM/S.

La cara superior se ha limpiado, pero los parámetros han resultado insuficientes se ha llegado a la secuencia M/DPL/TM

La cara de la izquierda e inferior ha llegado a una limpieza exitosa obteniéndose la secuencia M/DPL

Antes del láser	Después del láser
Calcita	-
Cuarzo	Macauyalita
Ghoetita	-
Magnetita	Magnetita
-	Wustita

Tabla XXXII. Resultados de la difracción de rayos X sobre la superficie del clavo mostrado en la figura 132.

El nivel de limpieza alcanzado es exitoso pues se ha retirado la calcita, la ghoetita y el cuarzo, obteniéndose magnetita. La aparición de Wustita y macauyalita proceden de los efectos térmicos colaterales de trabajar con un régimen de ablación.

Habiendo confirmado la capacidad de limpieza del láser a continuación vamos a ilustrar con casos prácticos ciertos objetos que presentaban problemas en la limpieza tradicional.

7.8.3.1 Objetos muy afectados por la corrosión y sensibles a rotura

Este tipo de objetos presentan grietas que llegan hasta la superficie en zonas completamente mineralizadas. La grieta tiene en su interior hidróxidos y tierra así que su limpieza por medios mecánicos seguramente llevará el objeto a rotura.

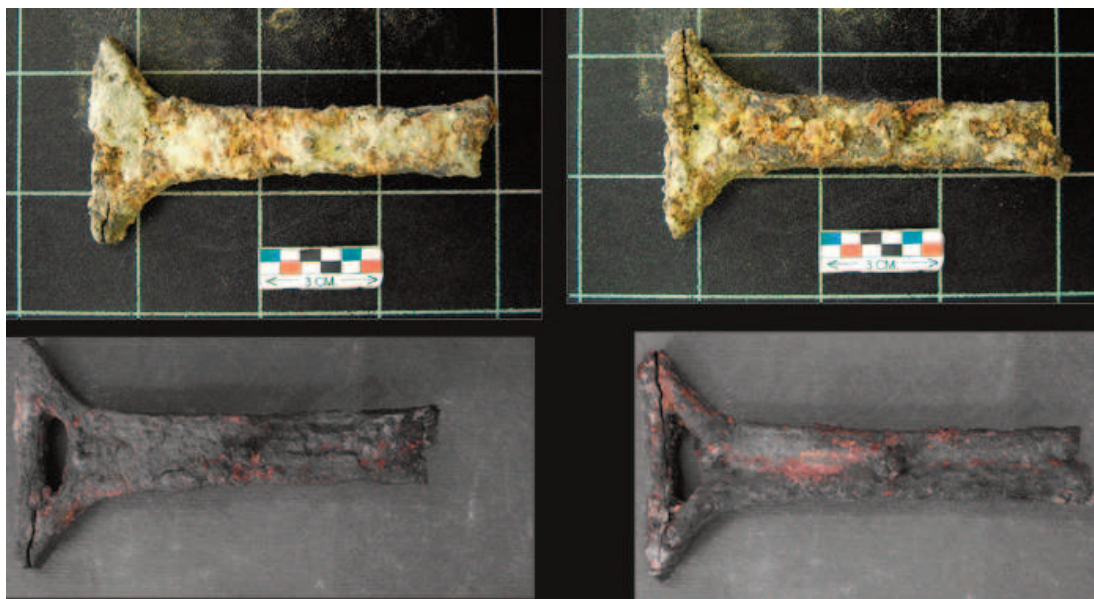


Figura 133. Mango de cuchillo procedente de Calatrava la Vieja. La fisura en el extremo es susceptible de rotura. La limpieza láser consiguió limpiar el objeto sin causar daños a su integridad.

El mango de este cuchillo se limpió empezando con un número de pulsos bajo (3 hercios) y poca fluencia ($2,4 \text{ J/cm}^2$), con el fin de hacer saltar las concreciones de tierra, carbonatos e hidróxidos. En esta fase de limpieza, las concreciones saltaron y reveló el hueco del pomo, antes relleno de tierra. También se dibujó claramente la forma del remache.

En las posteriores pasadas del láser se aumentó la fluencia a $6,4 \text{ J/cm}^2$. El aspecto que revelaba la superficie después de las primeras pasadas eran de

un color negro, sin llegar a ser el aspecto brillante de la magnetita. El cepillado con un pincel volvía a revelar el color parduzco de los óxidos. Llegados a este momento en la limpieza, apareció la canaladura que posee el mango en una sola cara y reveló en el extremo de fractura, el hueco semicircular que daba indicio de un antiguo remache.

Por último se decidió subir la frecuencia de pulso a 10 Hz, y se consiguió rebajar aún más el nivel de concreciones y obtener la magnetita. Momento en el que podemos dar por finalizada la limpieza. Estamos ahora lo más cerca posible de ver el aspecto original del mango del cuchillo, y si hubiera algún rastro de herrumbre que pudiera reiniciar la corrosión, seguramente se habrá transformado en magnetita por las últimas condiciones de limpieza, lo cual es muy deseable.

7.8.3.2 La forma del objeto

Se presenta un mango de cuchillo cubierto de tierras y concreciones cuya limpieza con láser fue revelando la forma del objeto en función de las distintas absorciones, eliminandose los hidróxidos hasta llegar a la forma de la superficie original. En este caso debajo a medida que avanzaba la limpieza se descubrieron dos láminas de cobre debajo de la espesa capa de corrosión. Estas láminas se colocaban entre el mango de hierro y las cachas de material orgánico (madera, hueso o marfil) para ajustar y asentar ambas piezas ya que el cobre es capaz de deformarse.

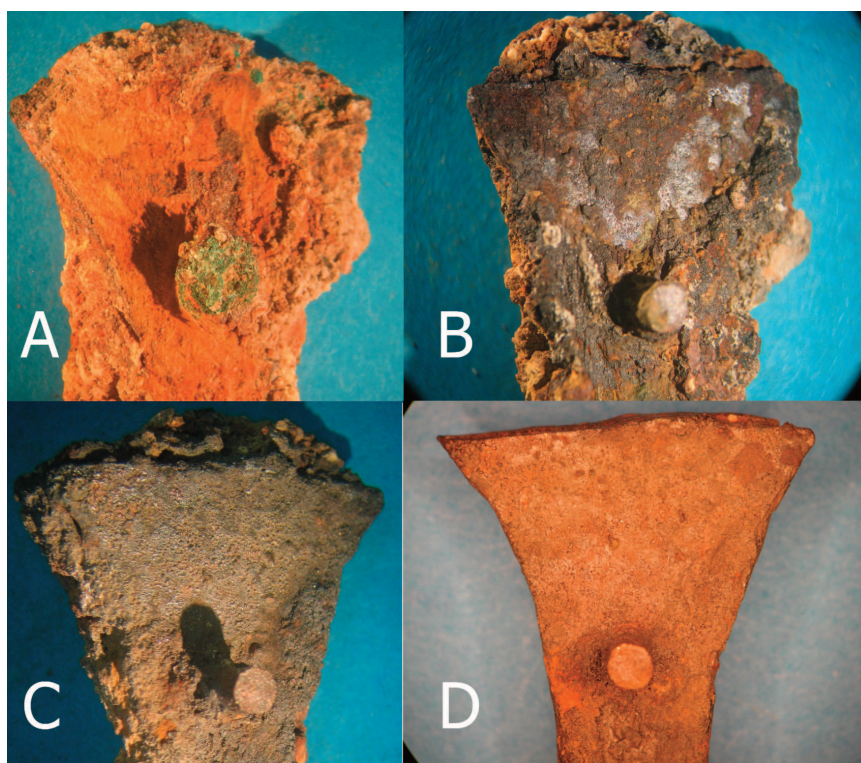


Figura 134. Cuatro estado en la limpieza láser de un mango de cuchillo. A muestra la corrosión original, B y C son estadios de limpieza intermedio, D reveló una lámina de cobre situada debajo de la corrosión.

También es interesante la forma con la que el remache circular adquirió su forma, ya que la limpieza en la base del remache es difícil con microtorno.

7.8.3.3 Decoraciones ocultas por la corrosión.

Este mango de cuchillo de época prerromana está compuesto por un núcleo de acero con dos cachas de hueso y por último dos superficies embellecedoras también de acero. Esta estructura está unida por unos vástagos pasantes. Las superficies embellecedoras de acero poseían un recubrimiento artificial de magnetita de color oscuro, sobre el cual se realizaban decoraciones en plata para resaltar el color y la belleza de la misma.

El mango de cuchillo había desarrollado corrosión sobre las decoraciones de plata y en una primera limpieza manual se la superficie mostraba magnetita y se hubiera dado por terminada la limpieza sin haber descubierto las decoraciones. La limpieza subsiguiente mostró zonas donde la absorbancia del láser era distinta y se llegaron a revelar los siguientes detalles.



Figura 135. Mango de cuchillo prerromano. La intervención láser permitió recuperar la decoración en plata.

7.8.3.4 Objetos de hierro de procedencia subacuática

Este caso consistía en un conjunto de cascos romanos o etruscos abandonados en el lecho marino. Los cascos estaban apilados unos encima de otros en el desarrollo de su corrosión se soldaron unos a otros y quedaron envueltos en dura capa de carbonatos. Como muestra la figura siguiente:

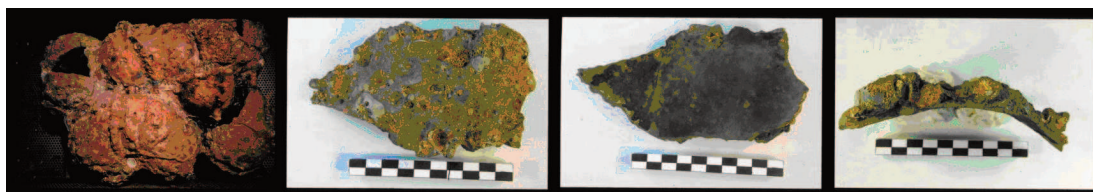


Figura 136. Lote de cascos etruscos/romanos de procedencia subacuática. Distintas vistas del fragmento que se estudió con láser de ablación.

Se trabajó con un fragmento desprendido del conjunto para comprobar si era viable la limpieza láser, pero no se intervino en todo el conjunto pues se encontraba depositado en el museo de Benicarló. Los primeros análisis indicaban que no existía núcleo metálico, sino que había sufrido una transformación completa a siderita (carbonato de hierro) y habría que eliminar las concreciones de calcita (carbonato de calcio) que distorsionaban su forma. La siguiente imagen muestra la interfase con la capa de concreciones del objeto. Se aprecian inclusiones fósiles y de silicio tanto en la concreción como en el sustrato a preservar de siderita.

La limpieza láser con las condiciones utilizadas para hierros no dio ningún resultado en la superficie. Sólo cuando se utilizó el régimen de trabajo para materiales pétreos y cerámicas se comenzó a avanzar en la limpieza. La limpieza se realizó con el objeto sumergido en agua desionizada.

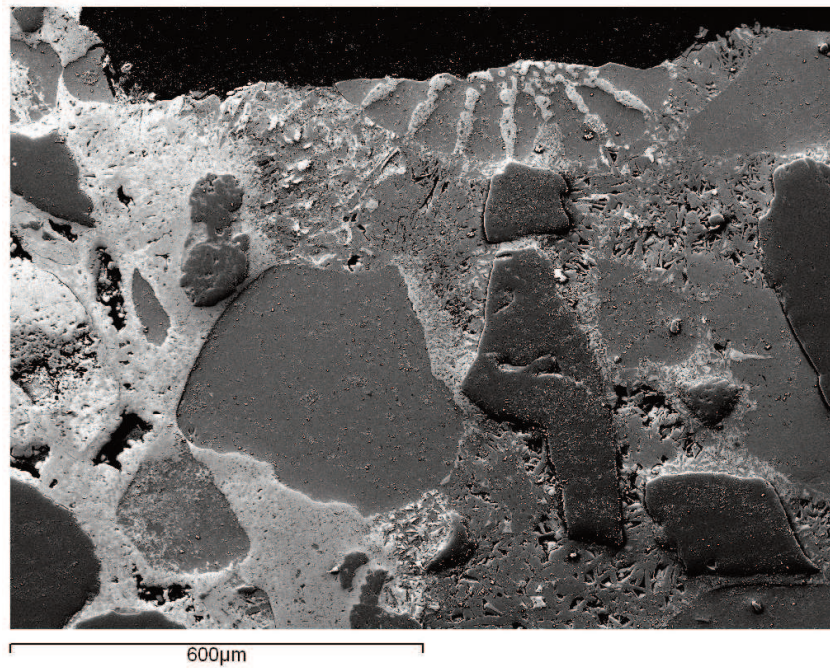


Figura 137. Imagen SEM con electrones retrodispersado de la interfase entre la siderita y la calcita (concreción a eliminar).



figura 138. Aspecto final de la superficie de la siderita después de la limpieza láser, después de haber eliminado la calcita.

Afortunadamente la siderita de color negro se reconocía bastante bien frente a la calcita de color marrón-pardo, por lo tanto se pudo parar la limpieza a nivel de la siderita que sería la superficie original.

7.8.3.5 Ablación láser y efectos colaterales

Para la limpieza de hierro estamos trabajando en régimen de ablación, es decir en condiciones de alta energía. En estas condiciones podemos ablacionar sulfatos, carbonatos y fosfatos. Cómo se comentó con anterioridad el silicio y silicatos (arenas) no obtienen suficiente absorción láser a esa longitud de onda y los fenómenos de foto-ablación como ionización o spallation no llegan a ocurrir. En estos casos las partículas de silicio se eliminan fotoionizando las concreciones que las atrapan para que puedan ser expelidas o eyectadas debido a la presión o tensiones mecánicas que se forman a su alrededor.

Los productos de corrosión del hierro y tierras en condiciones en las que se forma una pluma de plasma sobre su superficie llegan a temperaturas realmente altas ($>1400^{\circ}$) en microsegundos para relajar esa temperatura también en tiempos de microsegundos. Por lo tanto a parte de los fenómenos de ablación en sí mismos la superficie inmediatamente debajo del material irradiado presenta una coloración gris-negrizca y muestra marcas de microfusión. Se está produciendo un fenómeno de zona afectada por el calor.

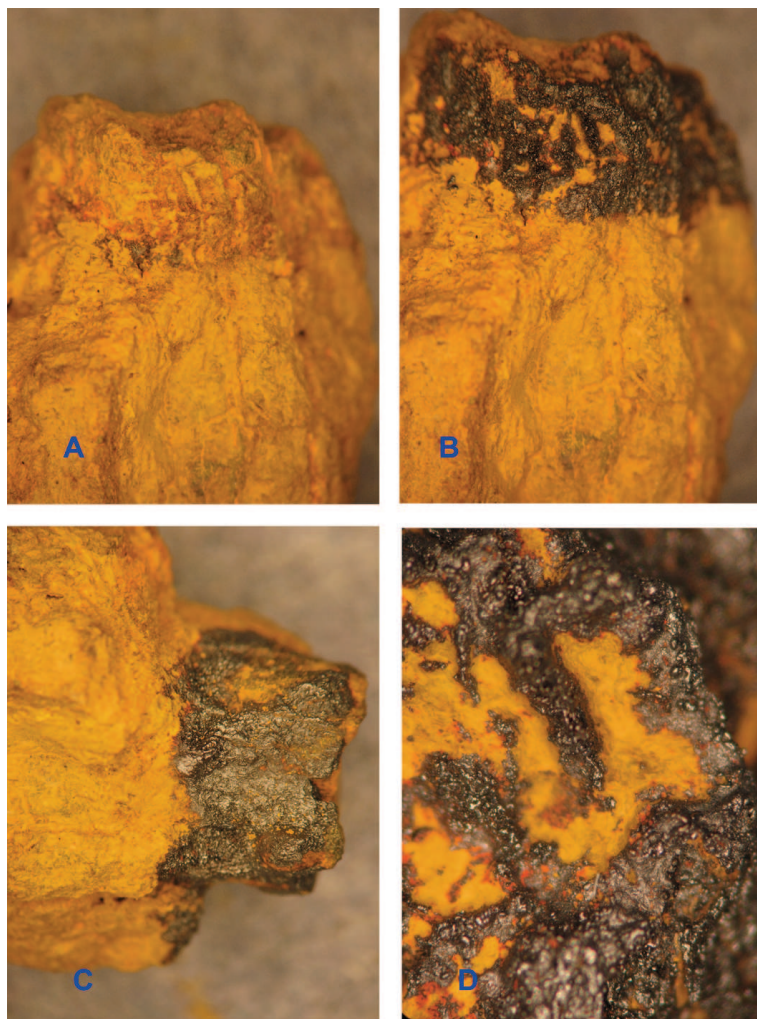


Figura 139. Efectos colaterales de ablación láser sobre la gohetita. La figura A muestra la corrosión del objeto, la figura B el muestra los efectos térmicos que inducen la formación de estructuras espinelas (tipo magnetita). La figura C muestra la obtención de la pátina del objeto, por último la figura D muestra de cerca los efectos colaterales termicos.

Los análisis de rayos x realizados en estas capas grises que se forman en la superficie de la corrosión durante los procesos de ablación, mostraron la aparición preferente de estructuras tipo espinelas de óxidos de hierro. La aparición de magnetita como estructura tipo espinela está comprobada por rayos X y se podría esperar esta fase cristalina debido a que forma parte de la corrosión natural de los objetos arqueológicos. Pero también aparecen magnesoferritas y jacobsitas. Todas estas estructuras presentan una simetría $Fd3m$ ($F41/d\ 3\ 2/m$) y poseen la estructura del grupo de óxidos espinela en

su forma normal o inversa $[M^{3+}]Td [M^{2+} FM^{2+}] Oh O_4$. Oxi-hidróxidos como goethita, hematita o maghemita, que no han sido eyectados o ablacionados por el láser sufren una transformación térmica:



La alta temperatura alcanzada en la superficie de la magnetita naciente es suficiente para producir que el ión Fe^{3+} sufra intercambio catiónico y se sustituya por otros iones metálicos procedentes del medio (TM o S) como el Mg o Mn. Esto explica las fases complejas que poseen una estequiometría que recuerdan a materiales sintéticos encontradas en la zona ennegrecida inmediatamente posterior al material ablacionado. Cuanto mayor es la energía del láser, más complejos son las espinelas encontradas ya que poseen más energía para producirse un intercambio mayor de cationes.

Esta capa de espinelas formadas o zona afectada por el láser, tiene un espesor muy fina, de unas micras y posee una adherencia al resto del TM muy baja con lo cual se puede retirar simplemente con un cepillo o pincel. Pero debido a su color oscuro y su textura es suficiente para evitar que la limpieza láser progrese pues la absorción de las espinelas a 1064 nm es baja. Se ha observado que si se sigue irradiando una zona afectada por el láser el régimen mecánico ya no se produce y el de ablación progresa lentamente. Los óxidos

de hierro tipo espinelas conducen bien el calor debido a que poseen un fuerte carácter metálico y capas subyacentes se ven afectadas por el calor aumentando el espesor de esta capa de espinelas. Esto hace más difícil retirarla con ayuda de un pincel y se necesitará un bisturí. Este efecto de “sobre irradiación” no es deseable y se desaconseja.

La metodología entonces aconsejada es la siguiente: En una primera etapa de irradiación sobre el sustrato S se eliminan gran parte de los carbonatos y sulfatos por foto-ablación, mientras que las partículas de silicio son eyectadas. A medida que la limpieza progresa nos acercamos a al sustrato rico en óxidos e hidróxidos de hierro (TM) y se formará una capa oscura de óxidos tipo espinelas de unas cuantas micras como efecto colateral. En ese momento se para la limpieza láser y se retira esa capa con ayuda de un pincel de cerdas gruesas o un pincel con la punta de las cerdas cortadas. Esto se repetirá para que la limpieza progrese las veces que sea necesario. Llegados a un punto al retirar la capa oscura de espinelas se descubre una zona gris oscura considerada pátina (DPL). En ese momento la limpieza habrá terminado. Se aconseja dar una pasada láser para producir una capa de espinelas artificial que ayude a preservar la superficie. Por último se consolida el objeto utilizando un polímero acrílico (Paraloid B-72 ®) como consolidante.

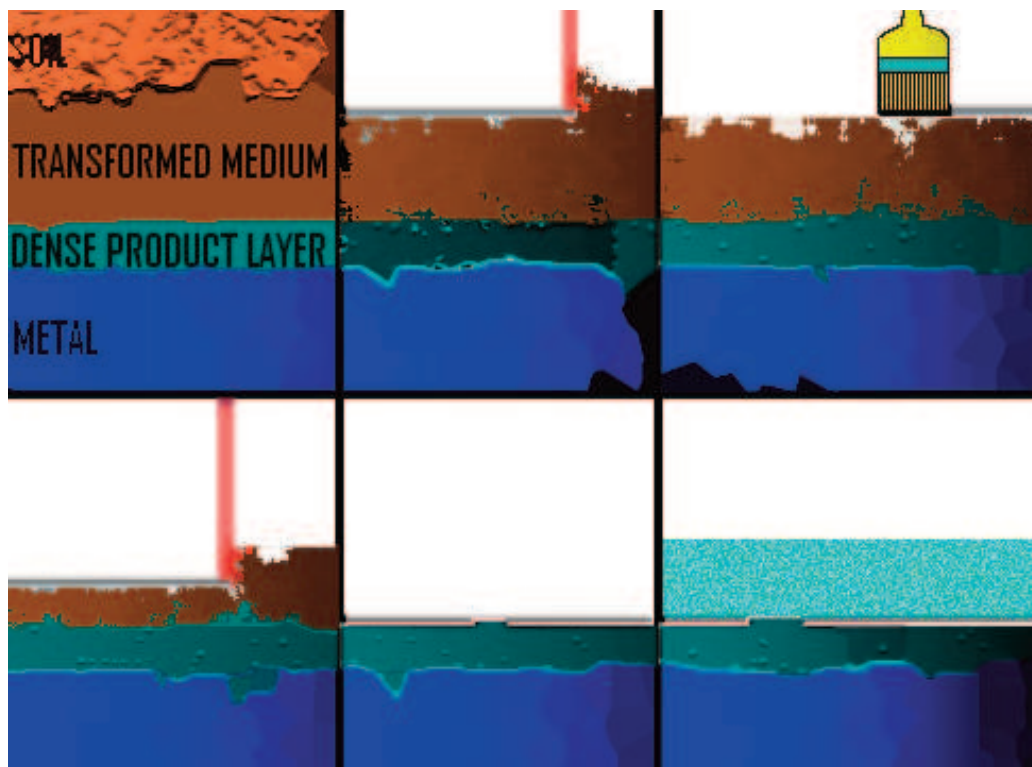


Figura 140. Protocolo de limpieza propuesto para la limpieza láser sobre hierros. El láser inducirá una capa de espinelas que se retirará con un pincel, para a continuación seguir el tratamiento láser. Cuando el pincel retire las espinelas y encontremos la magnetita natural, entonces daremos por terminado el tratamiento. El último paso consiste en una protección de la superficie del objeto con Paraloid.

La siguiente tabla muestra las difracciones de rayos X que han ayudado a comprender por qué se oscurece el material después de irradiarse con el láser y proponer la metodología de intervención de limpieza de hierros.

POLVO OBTENIDO LIMPIEZA	ANÁLISIS DRX ANTES LIMPIEZA	1 CICLO	5 CICLOS	10 CICLOS
CaCO_3	CaCO_3	CaCO_3	CaCO_3	CaMnO_3
SiO_2	MnO	MgCO_3	Fe_2O_3	SiO_2
Ca_5Si_3	$\text{Ca}_{3,6} \text{Fe}_{14,4} \text{O}_{25,2}$	Fe_2O_3	Fe_3O_4	Fe_3O_4
		MgSiO_3	$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	MnPO_4
		Mg_2C_3		CaMnO_3
		$\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_7(\text{CO}_3)_2$		CaFe_2O_4

Tabla XXXIII. Resultados de la difracción de rayos X a distintas energías sobre objetos de hierro. Se ha marcado en amarillo los compuestos con estructura espinela.

ANALISIS DRX ANTES LIMPIEZA	ANALISIS DRX DESPUES LIMPIEZA	
	BAJA ENERGIA	ALTA ENERGÍA
$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ Jarosita	MgFe_2O_4	$\text{Mg}_{0,73}\text{Mn}_{0,28}\text{Zn}_{0,01}(\text{Fe}_{1,9}\text{Al}_{0,04}(\text{Mn}_{0,04})\text{O}_4$
	SiC	
	Fe_2O_3	

Tabla XXXIV. Resultados de la difracción de rayos X sobre hierros arqueológicos tratados en régimen de baja y alta energía. Se marca en amarillo los compuestos con estructura espinela.

ANALISIS DRX ANTES LIMPIEZA	ANALISIS DRX DESPUES LIMPIEZA	
	BAJA ENERGIA	ALTA ENERGÍA
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Goletita	MgFe_2O_4 Magnesoferrita	$(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Fe}) (\text{Mn}, \text{Fe})_2 \text{O}_4$ Jacobsita
	MgFe_2O_4	
	Fe_2O_3	

Tabla XXXV. Resultados de la difracción de rayos X sobre el soliferrum mostrado en la figura 139 tratado en régimen de baja y alta energía. Se marca en amarillo los compuestos con estructura espinela.

Se trata de estructura tipo espinelas y espinelas inversas. La espinela inversa es un empaquetamiento cúbico compacto de oxígenos en los que 1/8 de los huecos tetraédricos están ocupados por iones M^{3+} , mientras que la mitad de los huecos octaédricos están ocupados tanto por iones M^{2+} como por iones M^{3+} . El caso más característico es la magnetita $(\text{Fe}^{3+})\text{Td} (\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})\text{Oh O}_4$.

La Jacobsita formada se posee la estructura de espinela de $(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+})\text{Td} (\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+})\text{Oh O}_4$. La formación de esta estructura parece inducida por un entorno con gran cantidad de tierras en la pátina o bien unos niveles de hierro no tan altos. Posee estructura espinela, y por tanto todo indica a

que su formación no se debe a la introducción de iones en una estructura de magnetita, sino la formación de un edificio de óxido con estructura espinela forzada por las condiciones de alta temperatura. En los huecos tetraédricos y octaédricos se introducirán debido a la movilidad adquirida por la energía térmica los iones que se encuentren a su alrededor o como una fracción de los iones ablacionados. Los iones $2+$ de pequeño tamaño ocuparán los huecos tetraédricos (Mn, Fe y Mg), mientras que los iones mayores $3+$ ocuparán los huecos octaédricos por ser estas mayores (Mn y Fe).

La magnesoferrita formada posee estructura de espinela inversa $(\text{Fe}^{3+})\text{Td}(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_4$. El precursor más por ser una espinela inversa de hierro es la magnetita. Durante la formación de ésta a alta temperatura se producirá entrada de iones Mg^{2+} de las tierras que forman la pátina en los huecos octaédricos a expensas de oxidar los iones de Fe^{2+} a Fe^{3+} que ocuparán también posiciones octaédricas.

También encontramos hematita, que también se puede describir su estructura como una espinela deficiente en cationes o bien con vacantes. Esto quiere decir que la hematita posee la misma estructura de oxígenos en su edificio y sólo se diferencia de la magnetita porque el estado de oxidación de los iones hierro es siempre $3+$, lo cual obliga a que parte de los huecos octaédricos queden desocupados. $(\text{Fe}^{3+})\text{Td}(\text{Vacante}^{2+} 1/3 \text{Fe}^{3+} 5/3)\text{O}_4$ Por tanto cabe la posibilidad de que la hematita encontrada en la zona afectada por el calor inducido por el láser pueda ser también producida por una situación

deficiente de hierro. Otra posibilidad es que la alta temperatura induce la formación tipo espinela pero no hay suficiente energía térmica para proporcionar una movilidad efectiva a los iones circundantes para penetrar en la estructura formándose una espinela deficiente en cationes.

De los compuestos menos comunes encontrados en difracción de rayos X cabe citar el siguiente $(\text{Mg}_{0,73}\text{Mn}_{0,28}\text{Zn}_{0,01})(\text{Fe}_{1,9}\text{Al}_{0,04}\text{Mn}_{0,04})\text{O}_4$. Posee estructura espinela pero no tiene nombre geológico para poder nombrarla. Se ha formado en condiciones de irradiación de alta energía. El hecho de que cuando se aporte más energía se observan estructuras tipo espinelas con cada vez más iones diversos en proporciones estequiométricas no convencionales apoya la teoría de que la producción del edificio de oxígenos está obligada por la temperatura y los iones que ocupan los huecos tetraédricos y octaédricos son aleatorios dependiendo del entorno del material irradiado y de la temperatura suficiente para incrementar su movilidad.

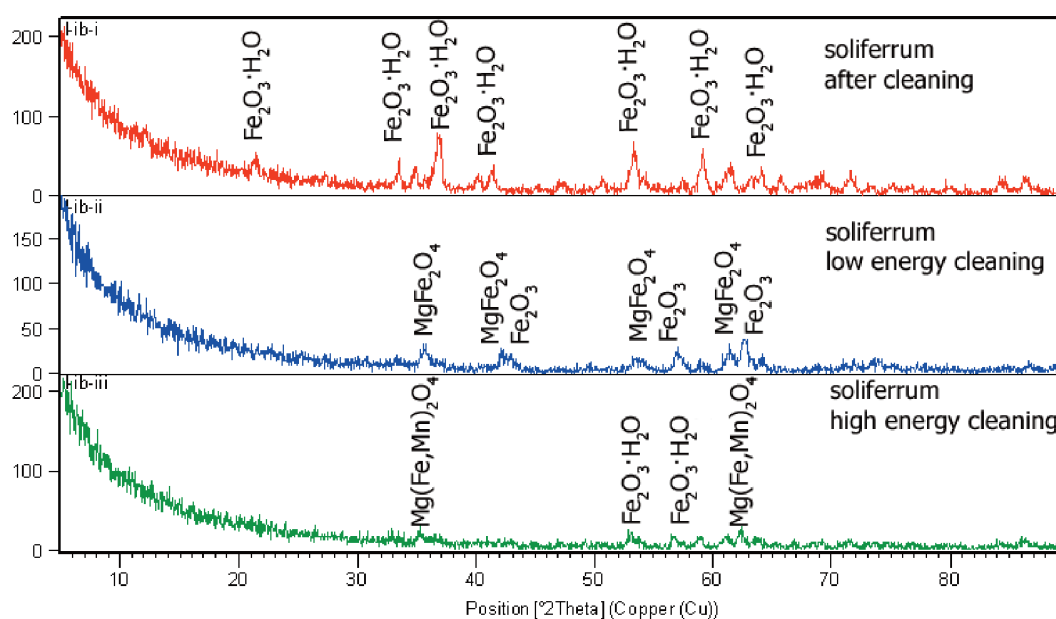


Figura 141. Difractogramas de la superficie del soliferrum mostrado en la figura 139, antes y después de la ablación láser.

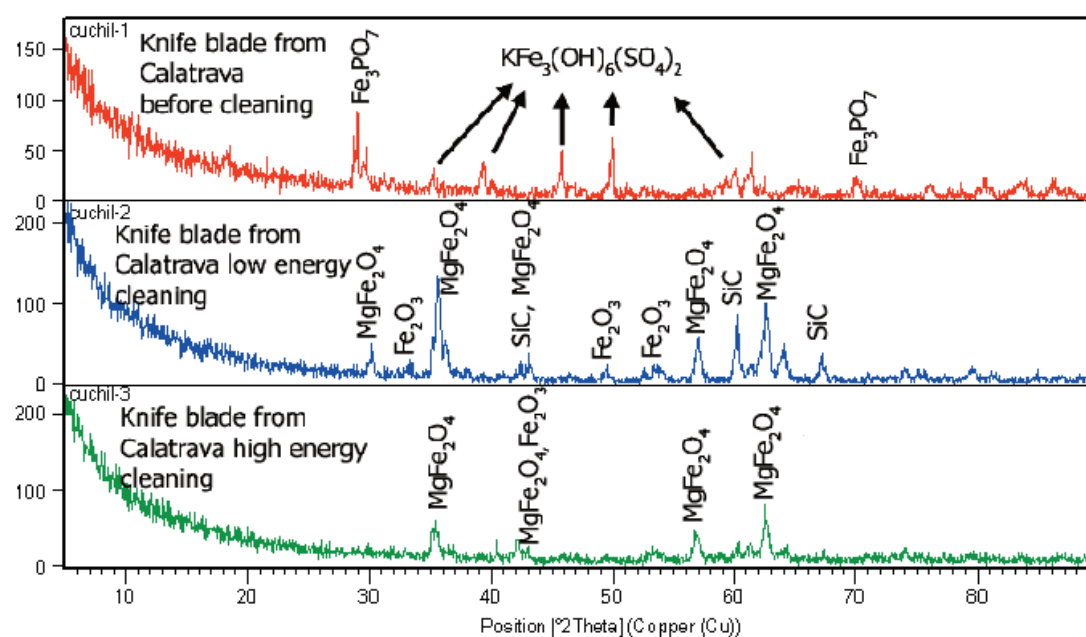


Figura 142. Difractogramas de la superficie de un cuchillo de Calatrava la Vieja antes y después de la ablación láser.

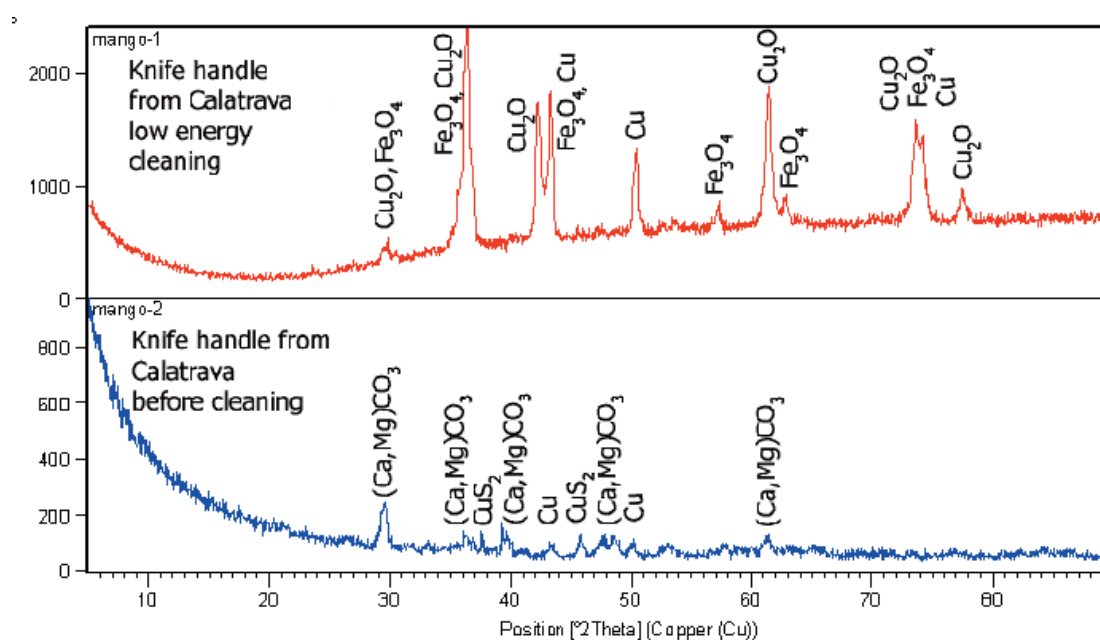


Figura 143. Difractograma del mango del cuchillo de Calatrava la Vieja antes y después de la ablación láser.

7.8.4 Material base cobre

Siguiendo el esquema de los otros materiales debemos comenzar comentando los problemas de corrosión que presenta los objetos base cobre de origen arqueológico. Remitimos al lector al capítulo 2 donde se discute esta problemática, por lo tanto vamos a dar paso a la evaluación del láser sobre este tipo de material.

El láser en este tipo de materiales no ha cumplido las expectativas iniciales. Si bien, se produce la eliminación de las capas exteriores de corrosión, en especial las de tierras, carbonatos y cloruros superficiales trabajando en régimen mecánico, no satisface las expectativas del restaurador en régimen de ablación. La capa afectada por el calor que se desarrolla después de ablacionar la superficie posee una fuerte adherencia con el sustrato y no es fácil de eliminar con medios mecánicos. Si la superficie es “sobre-irradiada” la corrosión se endurece y no es posible retirarla con ayuda de bisturí. Un ejemplo de este tipo de limpieza se muestra en las siguientes figuras, donde de óxidos de cobre más deformantes y ampolladas no se pueden retirar con láser. En la figura después del tratamiento se ve el aspecto de estas ampollas sobre-irradiadas que se han convertido en un conjunto de óxidos muy compacto y parcialmente fundido.

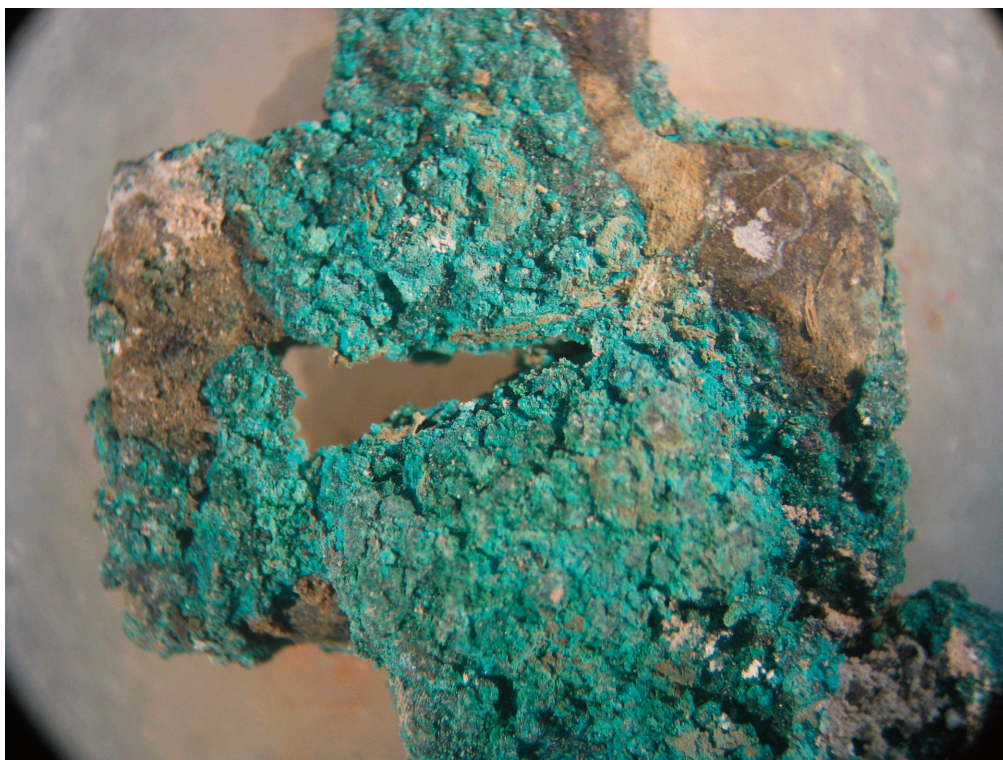


Figura 144. Corrosión del cobre antes de la limpieza láser.

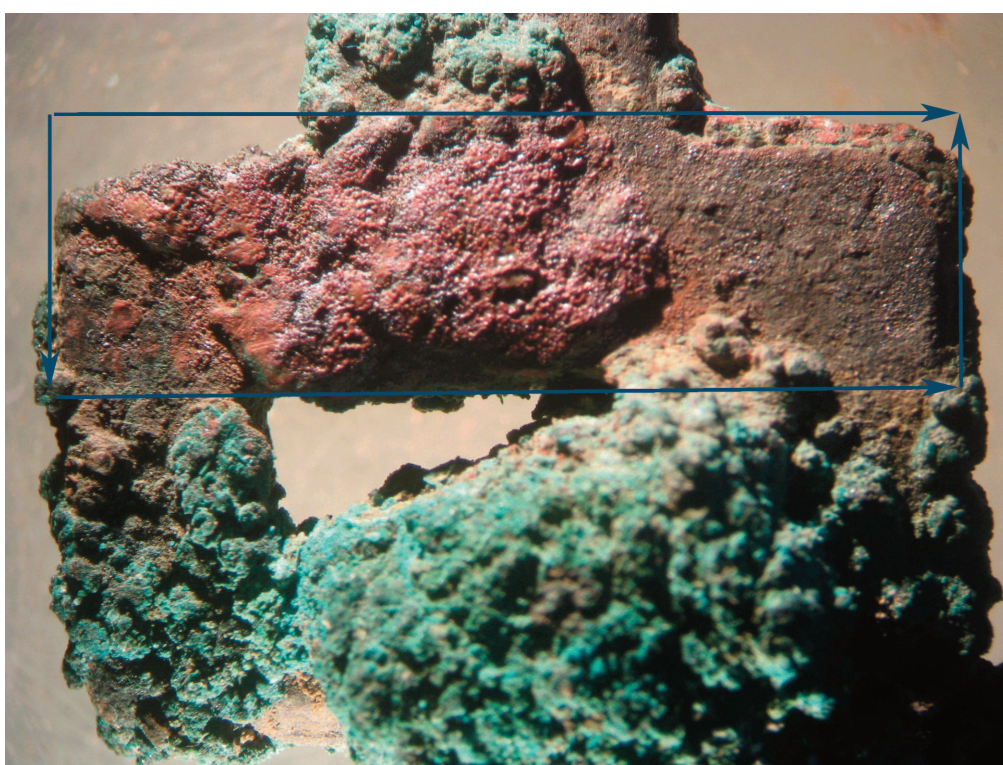


Figura 145. Corrosion del cobre después de la limpieza láser. Las flechas indican el área que se ha tratado con láser.

El tratamiento láser produce cambios en la coloración de la superficie. Si es irradiado con alta fluencia provoca un cambio hacia tonalidades verdes de color claro, mientras que bajas fluencias provocan cambios hacia un tono verde oscuro más parecido a las pátinas a las que estamos acostumbrados por limpiezas mecánicas, pero como se muestra en figura 145 no es capaz de retirar o foto-ablacionar los productos de corrosión no deseables.

El efecto de textura que deja sobre la superficie en régimen de ablación nos indica que ha llegado a una fusión parcial y el matiz de color no posee las condiciones de superficie lisa y pulida que se producen cuando se realiza una limpieza mecánica con bisturí. Esta superficie sin rugosidades asociada a la pátina de cuprita conseguida con la hoja de bisturí está fuertemente asociada a la idea de pátina, y por tanto de autenticidad del objeto, y posee una carga estética muy importante. El cobre y el bronce posiblemente sean los materiales en los que el color y textura de la pátina hayan sido los más estudiados y atraigan la atención del estudioso, coleccionista o restaurador como uno de los principales rasgos del objeto. Por tanto, si el láser es una herramienta capaz de eliminar las concreciones, las tierras y los cloruros pero deja una superficie no pulida, con lo cual una textura irregular está perdiendo el objeto gran parte de valor por el que se le juzga. La siguiente imagen muestra una superficie tratada con láser en la parte superior. En su franja central se ha respetado la corrosión como testigo del aspecto del objeto y en la franja inferior se ha llevado una limpieza mecánico manual con bisturí.

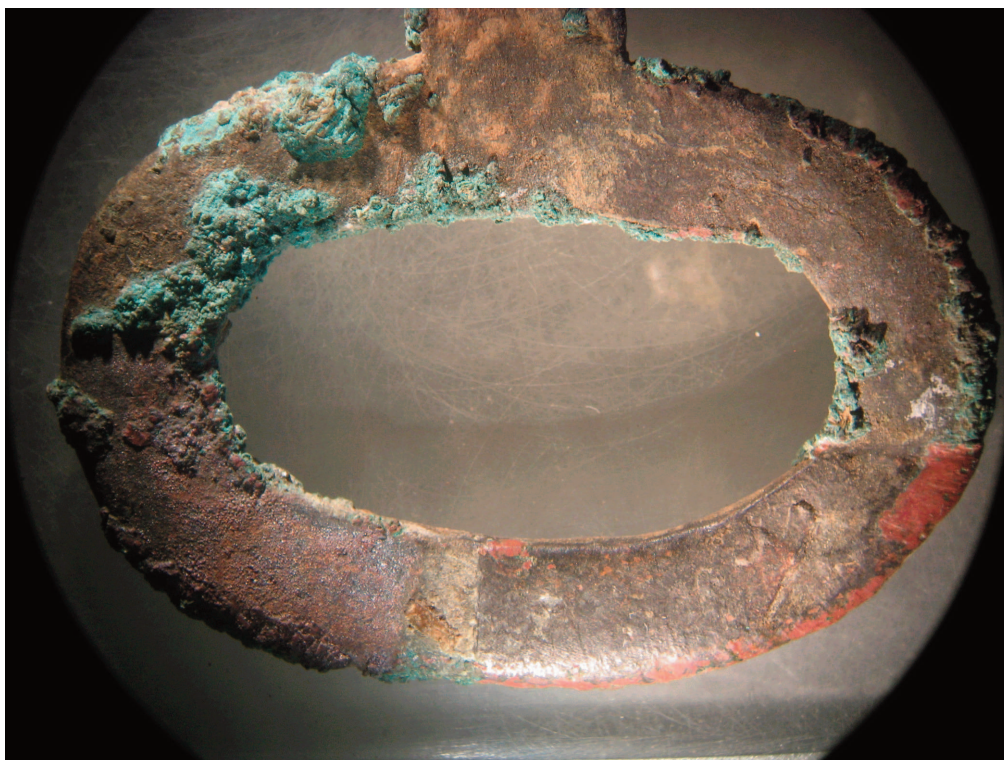


figura 146. Comparación de una zona limpiada con bisturí (cuarto inferior derecho) y limpiada con láser (zonas adyacentes).



Figura 147. Comparación a más aumentos de la superficie limpiada con bisturí (zona inferior) y con láser (zona superior). En la frontera entre ambas zonas de limpiezas se ha respetado la corrosión original.

En vistas de esta diferencia estética de la superficie, se hace necesario saber si la naturaleza de ambas superficies es distinta. La difracción de rayos X sobre las zonas limpiadas nos muestra unas composiciones que podrían ser satisfactorias sin tener en cuenta la valoración estética, sino ciñéndonos a la composición química de la pátina. La zona irradiada presenta solamente cuprita y tenorita. Hay que señalar que la tenorita es un óxido que no es común en las pátinas, por lo tanto esto es una verificación de que el régimen de ablación produce transformaciones a alta temperatura donde se favorece la formación de este óxido. La tenorita es un óxido de formación a alta temperatura o en condiciones de anoxia. Ambos casos se pueden dar en el interior de la pluma de plasma generada durante la limpieza. No hemos encontrado, como en el caso del material de hierro arqueológico, la inducción de intercambio de cationes con las tierras para formar compuestos de estequiometrías complejas. La estructura tenorita, en contraposición con la estructura espinela, posee unos parámetros de red menores y no posee tantos huecos para alojar cationes del tipo 3+.

ANÁLISIS DRX ANTES LIMPIEZA	ANÁLISIS DRX DESPUES LIMPIEZA		
	BAJA ENERGIA	ALTA ENERGÍA	LIMPIEZA CON BISTURI
CaCO_3	MgCO_3	$(\text{Ca}:\text{Mg}) \text{CO}_3$	
$\text{Ca}_3 (\text{Fe}_{0,87} \text{Al}_{0,13})_2 (\text{SiO}_4)_{1,65} \text{OH}_{5,4}$ Andradita hidratada	$\text{Mg}_3 (\text{Al}, \text{Fe})_4 (\text{PO}_4)_4 (\text{OH})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Souzalita		
MgOH_2 Brucita			
Tenorita CuO	Tenorita CuO	Tenorita CuO	Tenorita CuO
Cuprita Cu_2O	Cuprita Cu_2O	Cuprita Cu_2O	Cuprita Cu_2O

Tabla XXXIV. Resultados de DRX del objeto mostrado en la figura 146.

Aunque química la superficie obtenida no suponga cambios respecto a la limpieza con bisturí utilizada durante décadas en todo el mundo, el cambio de aspecto debido a la textura del acabado y la dificultad para retirar ampollas de corrosión hacen del láser una herramienta desaconsejada para limpiezas superficiales sobre objetos base cobre.

La utilidad del láser reside en que es capaz de fotoablar los cloruros de cobre a energías bajas y sin necesidad de trabajar a un número alto de hercios, esto permite gran precisión a la hora de retirar sólo los cloruros. Además posee selectividad pues con energías bajas no todos los compuestos que forman la capa de corrosión van a reaccionar. Si la capa de cloruros es fina y estos están como un velo encima de la superficie, es capaz de ionizarlos con un solo pulso. Si en cambio tenemos un desarrollo de cloruros considerable, en forma de ampolla por ejemplo, los primeros pulsos ablarán la superficie de la ampolla dejando el cuerpo afectado por el calor. Se ennegrece y su textura ya no será pulverulenta sino más compacta. Llegados a este punto con un pincel se puede retirar fácilmente el cuerpo de cloruros afectado por el calor que se desprenderá como un bloque. Las siguientes figuras ilustran una pequeña ampolla de cloruros antes de la irradiación y su aspecto después de haber sufrido tres pulsos. Parte de la superficie se ha ionizado y el cloruro se encuentra afectado por el calor.

Por tanto para resumir y concluir la discusión sobre la utilidad del láser sobre este tipo de material se presenta un ejemplo de una mano de estatua romana

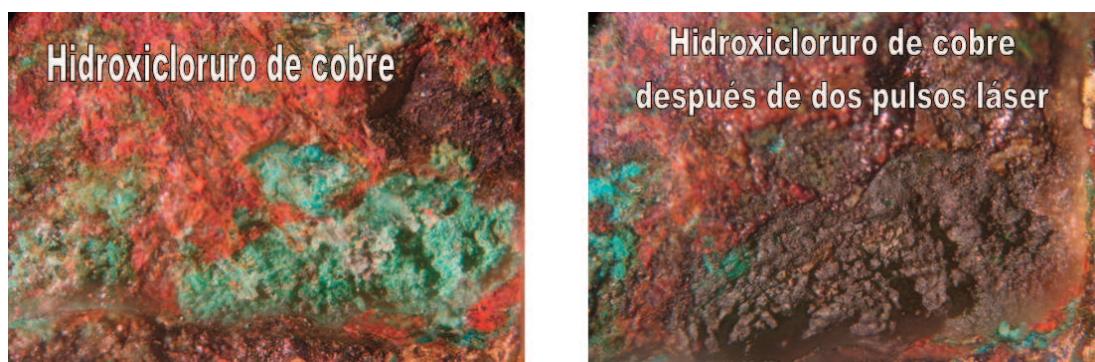


Figura 148. Ablación del hidroxiclорuro después de tres pulsos láser.

de bronce limpiada por métodos tradicionales (espátula de ultrasonidos) en la que solamente se ha utilizado el láser para retirar los cloruros de las zonas de resquicio donde el grosor de la espátula no podía alcanzar. Estas zonas son los detalles de las uñas de la mano y los repliegues modelados de los dedos. En este tipo de materiales esta es la forma que se aconseja para la aplicación del láser.



Figura 149. Detalle de la utilidad del láser para llegar a zonas difíciles como puede ser entre las uñas y las arrugas de los dedos de la estatueta romana.

7.8.5 Material sobredorado base cobre

Al igual que en el caso de los materiales de cobre no se repetirá en esta sección los problemas de corrosión de los sobredorados por estar discutidos en el segundo capítulo dedicado a corrosión.

Para abordar los problemas de limpieza se decidió trabajar con un régimen mecánico, ya que el régimen de ablación presentaba los problemas descritos en los objetos de base cobre, siendo poco efectivo para eliminar la cuprita. Además si ocurre la sobre irradiación entonces se formará una capa dura de óxidos sobre el dorado que queremos descubrir y seguramente en la eliminación mecánica de esta capa el dorado se desprenda con el paquete de corrosión debido a que generalmente está sustentado por una capa de cloruros.

Otra idea inicial que se barajó es que la diferencia de refracción de la luz que presenta el oro y la corrosión podría ofrecer selectividad en el tratamiento, afectando solamente el láser a la corrosión y “rebotando” o siendo reflejada en la capa dorada. En la práctica la capa de oro es demasiado fina ($<10\text{ }\mu\text{m}$) y el calor de la irradiación láser al formarse una pluma de plasma en la corrosión de los alrededores producía la ablación de la lámina de oro o la fusión de esta.

Se diseñaron unas probetas forradas con láminas de oro para encontrar el umbral de daño o ablación en condiciones ideales y se irradiaron en orden

creciente de fluencia. Se observó que en superficies finas de oro los daños comienzan a partir de 8,1 fluencia (1 hercio) y si se realizan más de un pulsos (3 hercios) el umbral de daño baja de 0,35 J a 0,15 J.

E	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
F	1	2	3,1	4,1	5,1	6,1	7,1	8,1	9,2	10	12	14	16	18	20
1 Hz							DL	D	D	D	D	D	D	D	D
3 Hz			DL	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D

Tabla XXXV. Daños producidos a un dorado en lámina. La energía se muestra en J, la fluencia en J cm^{-2} . D significa daño en el dorado, mientras que DL es daño ligero.

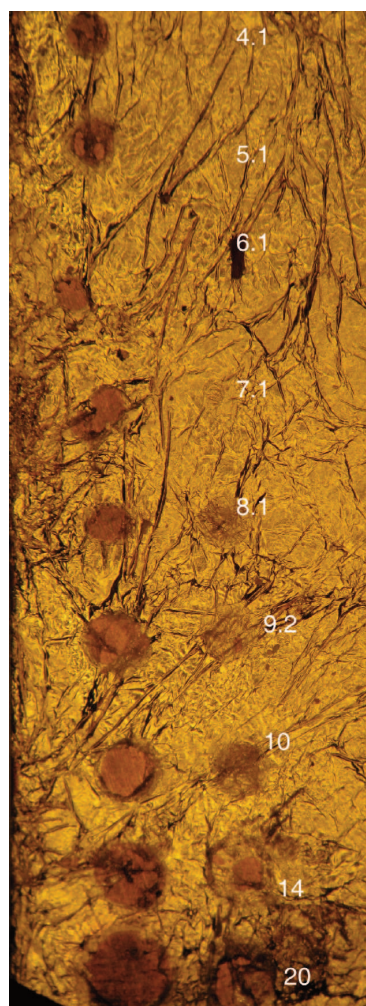


Figura 148. Prueba de daño en el dorado a distintas fluencias (expresadas en J cm^{-2}). La fila de la izquierda son tres pulsos de repetición, mientras que la fila de prueba de la derecha es un sólo pulso de repetición.

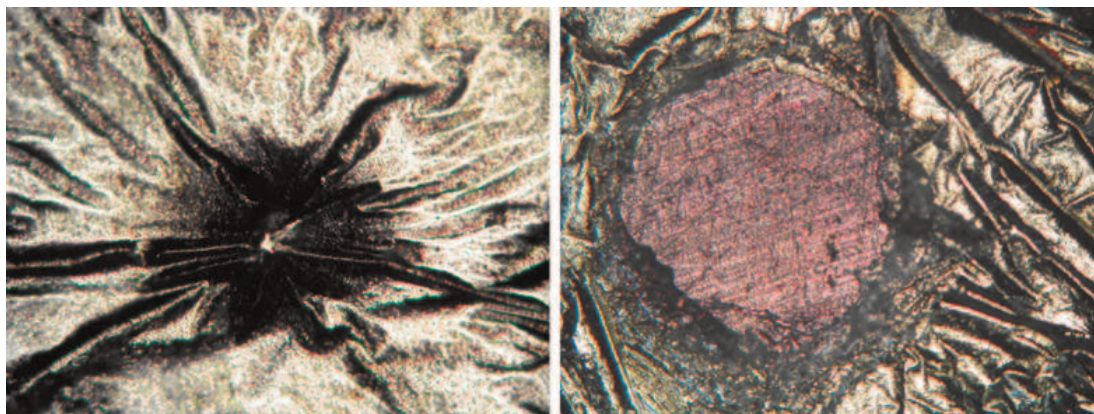


Figura 149. Imagen del inicio del daño e imagen de ablación total del oro, mostrando el sustrato de cobre debajo.

Por lo tanto debemos trabajar a un solo hercio en condiciones $< 8,1 \text{ J/cm}^2$.

Se realizaron varias pruebas de limpieza sobre distintos objetos procedentes del yacimiento de Calatrava la Vieja obteniéndose resultados de distinto grado de satisfacción. Solamente en un objeto, una placa de cinturón, se consiguió eliminar la corrosión que se encontraba sobre el dorado sin dañar la superficie de oro. En otros objetos se consiguió este efecto pero solamente parcialmente, ya que en algunas zonas el oro se fotoionizaba formando una leve nube negra y en otras zonas respondía bien al tratamiento. Este resultado es inadecuado ya que la misión de la restauración es preservar toda la superficie dorada que haya sobrevivido a la corrosión y no se puede depender de la aleatoriedad encontrada en la respuesta del material para sufrir daño.

Las pruebas de irradiación realizadas en las probetas simuladas dieron respuestas coherentes comportándose el material de forma idéntica según se variaban las condiciones del láser, pero esto no sucedía en los materiales arqueológicos. Irradiando con los mismos parámetros en ocasiones el dorado se dañaba y en otras no. La explicación reside en la corrosión y en la falta de

homogeneidad del espesor de la capa dorada y también en su falta de continuidad. La cuprita se fotoabla mal y si no es retirada totalmente la parte que ha sobrevivido transmite suficiente calor a la lámina dorada subyacente que la funde. La pluma de plasma formada presenta zonas dentro del spot irradiado en los que el material absorbe más cantidad de energía, estas zonas dentro de la pluma son llamadas “hot spots” y este fenómeno ocurre incluso en materiales de composición muy homogéneos. Normalmente los hot spots no representan un gran peligro para el material, pero debido a que las pequeñas islas de cuprita sobre el dorado inducen hot spots que llevan a un daño sobre el dorado este problema dificulta un protocolo sistemático para la limpieza de dorados. La solución es trabajar con parámetros más bajos que el umbral de daño para que los hot spots dentro de la zona irradiada formados aún teniendo una fluencia mayor no produzcan daño en el dorado. Esta solución tampoco fue exitosa pues la fluencia necesaria para que no se produzca daño en el dorado no era suficiente para producir ablación ni efectos mecánicos sobre la corrosión que se deseaba retirar sobre el dorado.

Pero quizás el efecto más crítico en el uso del láser en los dorados es que estos se encuentran sustentados por una capa de cloruros de cobre y esta especie química posee una gran absorbanza del láser ionizándose en condiciones de baja fluencia. Si el dorado no es continuo, presenta fisuras o faltas y se irradia parte de estos cloruros desaparecerán transmitiendo el calor necesario para que la lámina dorada superior también se ione o bien desapareciendo la sustentación mecánica que sostiene el dorado.

La siguiente imagen muestra lo producido por norma general en la limpieza de dorados arqueológicos. Una limpieza zonal en la que algunos pulsos causan daño en el dorado mientras otros preservan la superficie dorada.



Figura 150. Limpieza de un dorado arqueológico de Calatrava la Vieja. Se aprecian zonas donde se ha producido daño, mientras otras no han sido afectadas.

Las siguientes imágenes de SEM muestran los daños producidos por el láser en la lámina dorada y se aprecian las zonas de hot spots donde ha absorbido suficiente energía incluso para fundir corrosión. En las imágenes se aprecian placas o fragmentos de dorado no afectados por la irradiación presentando una superficie lisa, libre de óxidos en su superficie y deseada en la limpieza. Si nos fijamos en el borde superior vemos que la falta de oro se debe a una falta o desprendimiento producido por la corrosión natural del dorado. Por lo tanto el tratamiento ha sido exitoso, pero el borde inferior da signos de daño producido por láser. El borde del oro está microfundido y la corrosión subyacente de los cloruros presenta formas redondeadas y semiesféricas con un poro en su superficie, como si fuesen pequeños volcanes. En estos lugares

se ha producido un hot spot con suficiente calor para que el material estuviera fundido o semipastoso y en su interior se produjera la vaporización. El gas para salir forma la ampolla o burbuja de material semipastoso y finalmente rompe la superficie formando un pequeño agujero esférico. Como esto son procesos que transcurren en el orden de los microsegundos, el material se enfría congelando esta forma. A esa temperatura la fina capa de oro se evapora o ioniza también, quedando en las inmediaciones de los hot spots parte del oro no ionizado en forma de esferas o cuerpos redondeados. Este vestigio nos está indicando que existía lámina dorada pero se ha destruido. Con este ejemplo se quiere ilustrar la diferencia y aleatoriedad de respuesta que presentan los sobredorados dependiendo de la corrosión que sustenta a la capa de oro. Con una diferencia de un par de centenas de micras existe en el material las condiciones para una limpieza exitosa y otra zona donde el dorado es más fino o posee fisuras suficientemente grandes para que el sustrato lleve a una limpieza no deseada eliminando la lámina dorada.

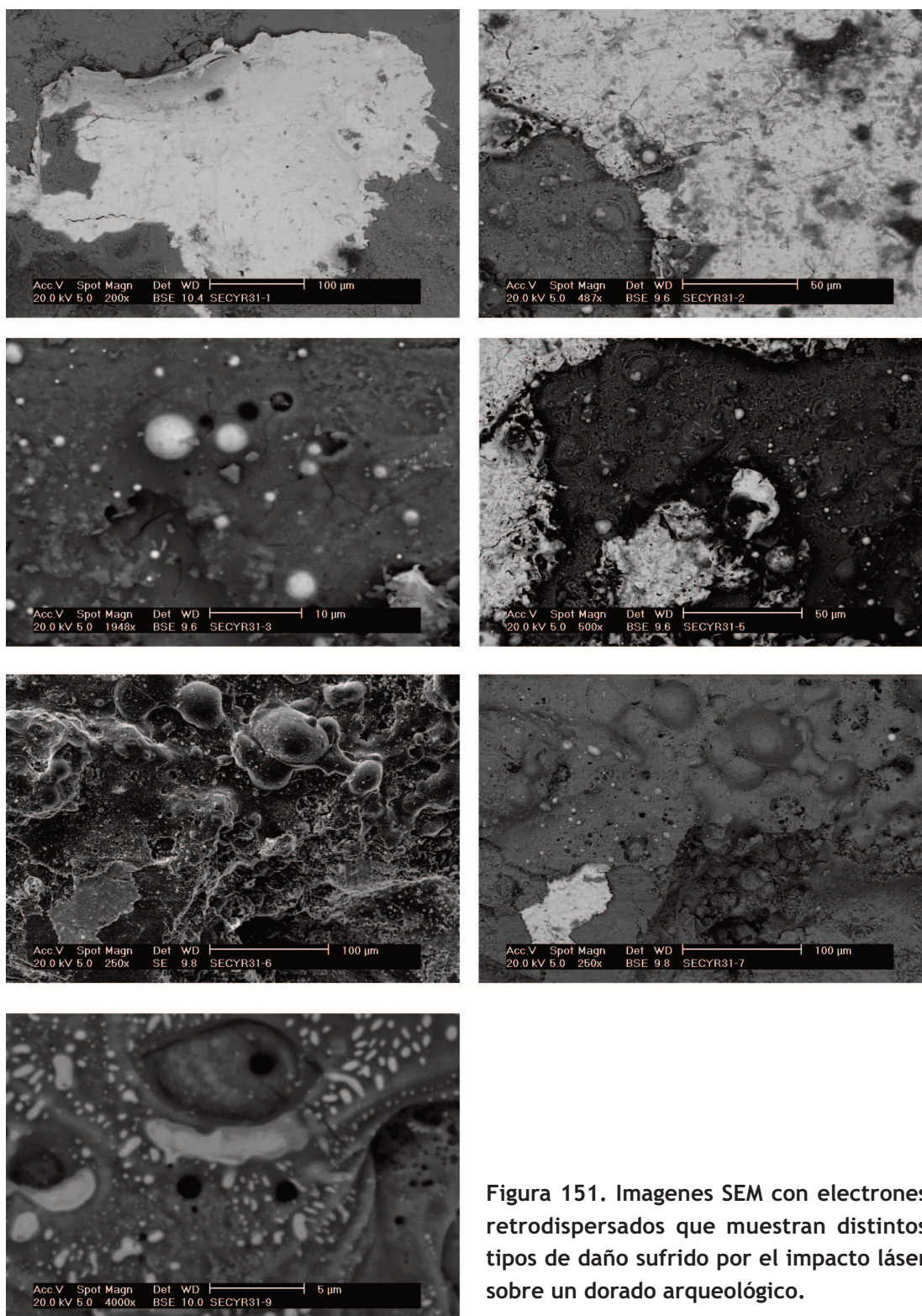


Figura 151. Imágenes SEM con electrones retrodispersados que muestran distintos tipos de daño sufrido por el impacto láser sobre un dorado arqueológico.

Como hemos comentado antes hubo un objeto que se comportó de forma homogénea al tratamiento láser en su superficie obteniéndose resultados satisfactorios. Este objeto presentaba la peculiaridad frente a los demás objetos del yacimiento de Calatrava la vieja de estar muy poco afectado por los cloruros, preservando así una capa dorada continua y sustentada por una capa de óxido de cobre, así como un estado del núcleo metálico muy bueno. Su corrosión exterior consistía en sulfatos y óxidos de cobre. Los siguientes espectros EDAX muestran estos hechos:

Spectrum	O	Si	Cl	Cu	Au	Total
LEON 1-E	13.64	0.63	0.70	84.20	0.83	100.00

Tabla XXXVI. Análisis SEM del sustrato de un dorado arqueológico donde no se produjeron daños con el láser durante su intervención

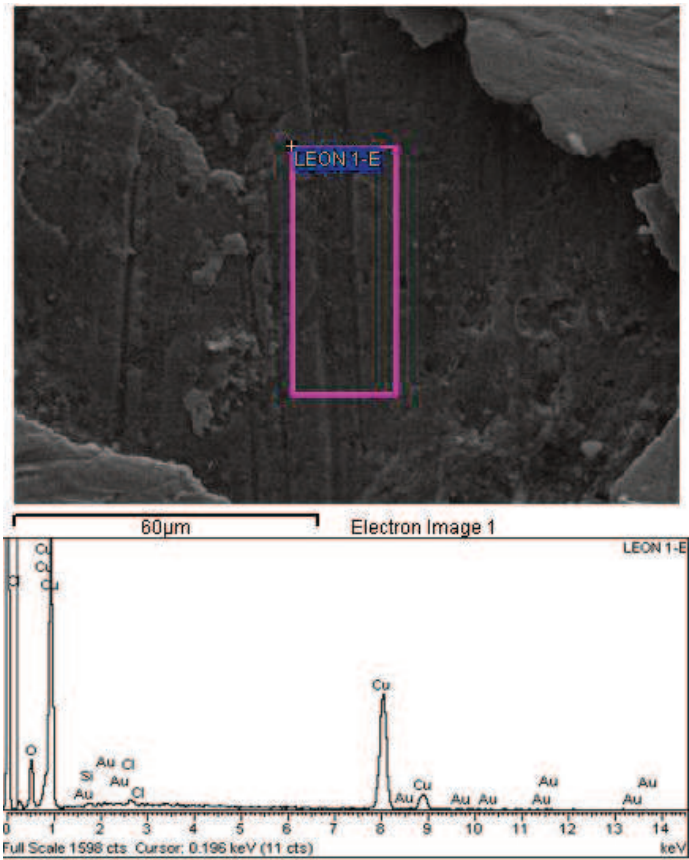


Figura 152. Imagen SEM y espectro EDAX de los datos mostrados en la tabla XXXVI.



Figura 153. Proceso de limpieza exitosa con láser de la placa de león.

Las ventajas obtenidas en la limpieza de este objeto con láser frente a las obtenidas en la limpieza mecánica son que elimina cualquier marca o rayado producida por el filo del bisturí en el sobredorado. Las siguientes imágenes correspondientes a una zona de la hebilla antes mencionada limpiada con bisturí y otra zona limpiada con láser quieren poner de manifiesto este hecho.

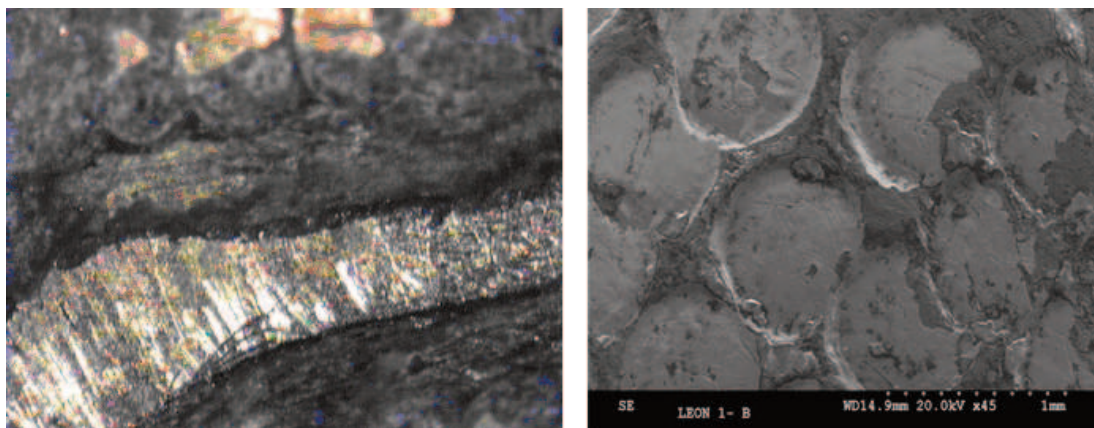


Figura 154. Detalles de la placa de león mostrada en la figura 153. A la izquierda imagen de microscopía óptica de una zona limpiada con bisturí. A la derecha imagen SEM de una zona limpiada con láser. Se aprecia que se han evitado las marcas del bisturí.

Otra ventaja es la capacidad de llegar a resquicios o huecos estrechos que pudiera presentar el objeto, donde la libertad de movilidad de la hoja del bisturí está impedida o limitada.

Cómo se ha explicado el principal problema del láser en los dorados está causado por el efecto térmico colateral asociado a los fenómenos de ablación y a diferencia de otros materiales como piedra, hueso o cerámica no se puede sumergir en un refrigerante como agua desionizada para evitar este efecto. Por tanto se ha buscado otro tipo de refrigerantes que puedan realizar una acción similar. Se probó utilizando un gel preparado para acoplar los palpadores al metal en la realización de ensayos de ultrasonidos. Este gel es adecuado pues está específicamente desarrollado para no causar corrosión en los metales, según asegura su fabricante. Se aplica una capa de gel sobre el sobredorado y se irradia con el láser. Encontramos la dificultad que el gel, aún siendo transparente, distorsiona la imagen e impide tener un control visual del estado de la superficie. Además, según se produce la ablación y la

acción mecánica sobre la corrosión, las partículas eyectadas quedan atrapadas en el gel tornándolo de un color pardo. Esto hace necesario retirarlo de forma frecuente para poder tener un conocimiento del avance de la limpieza. Otro problema es que el gel es un medio viscoso que distorsiona el láser rojo de apoyo (He/Ne) que nos indica la focal, por tanto el operador pierde ese grado de control. Pero el uso del gel también ofrece ventajas, en las pruebas realizadas se llegó a descubrir una zona de dorado significativa sin signos de fusión en la lámina dorada. Parece ser que el uso de refrigerantes, ya sea tipo geles o corriente de aire fría impulsada por un compresor sobre la zona irradiada son las alternativas más prometedoras para evitar efectos colaterales térmicos en objetos sensibles como los dorados.

Para concluir y resumir la valoración del láser sobre materiales sobredorados se puede indicar que la naturaleza de la corrosión del objeto, el espesor del dorado, la continuidad de la lámina y la naturaleza del sustrato que sostiene el dorado son elementos que hace falta estudiar antes de la intervención de limpieza para el objeto.

Si posee un dorado irregular, presencia masiva de cloruros o un núcleo muy afectado por la mineralización se desaconseja el uso del láser. Desgraciadamente los objetos de origen arqueológico suelen presentar estas peculiaridades. De todas formas se aconseja la realización de una cata de láser sobre cada objeto para comprobar la respuesta y tomar entonces la decisión del método de limpieza a utilizar. El uso del láser en metales dorados

históricos o con corrosión atmosférica el láser ha dado buen resultado en su limpieza. Estos objetos históricos generalmente se encuentran afectados por brocantita y otros sulfatos de cobre mezclados con pequeñas cantidades de cuprita sobre el dorado y su núcleo no está afectado por la corrosión conservando una buena interfase metal/dorado, además el dorado suele ser continuo. Estas características son similares a las encontradas en la hebilla de cinturón donde la limpieza fue exitosa, por tanto son la clave para una correcta limpieza del objeto.

7.9 Otros láseres de nueva generación: Femtosegundos

Con el propósito de probar la respuesta a la irradiación sobre objetos arqueológicos de otros láseres se realizaron unos experimentos conjuntos con el CAI de Fotónica de la Universidad Complutense de Madrid. Dichas instalaciones poseen un láser con duración de pulsos de femtosegundos utilizado, entre otras aplicaciones, para experimentos de ablación en chips electrónicos.

Las características principales que ofrece es poder variar la longitud de onda con la que se trabaja e irradiar los objetos con el siguiente régimen de trabajo:

Una energía baja, entre 3-50 μJ compensado con una frecuencia de 1000 hercios en un spot realmente pequeño 60 μm y una duración de pulso de 60

fentosegundos. Estas condiciones permiten aportar una gran cantidad de energía al material ionizándolo sin aportar un excesivo calentamiento. La poca energía de cada pulso láser no produce efectos de transformación térmica en el material alrededor del spot, mientras que el gran número de hercios produce puntualmente aumentar la temperatura para fotoionizar o vaporizar el material. Esto en realidad son cortes limpios en el material como si de una cuchilla se tratara, pudiéndose controlar con la velocidad de barrido la profundidad del corte.

Los láseres de fentosegundos son a día de hoy, la punta de lanza de la tecnología láser y precisan de una instrumentación compleja y voluminosa, así como de un mantenimiento continuado. Por estas razones los resultados aquí presentados van dirigidos a comprender el fenómeno de la interacción del láser con los óxidos de cobre, más que a proponer este tipo de láseres para trabajos rutinarios de conservación y restauración.

La gran potencia de este tipo de láseres ioniza tanto los óxidos como el metal, sin que suponga una dificultad y no se aprecian efectos térmicos. La siguiente imagen muestra un pequeño área limpiada de una muestra de base cobre. Se distinguen las marcas del barrido que ha profundizado una distancia constante sin tener en cuenta la naturaleza de la corrosión. Este tipo de instrumentos se comporta como si se tratara del filo de cuchillo de tan sólo 60 μm .

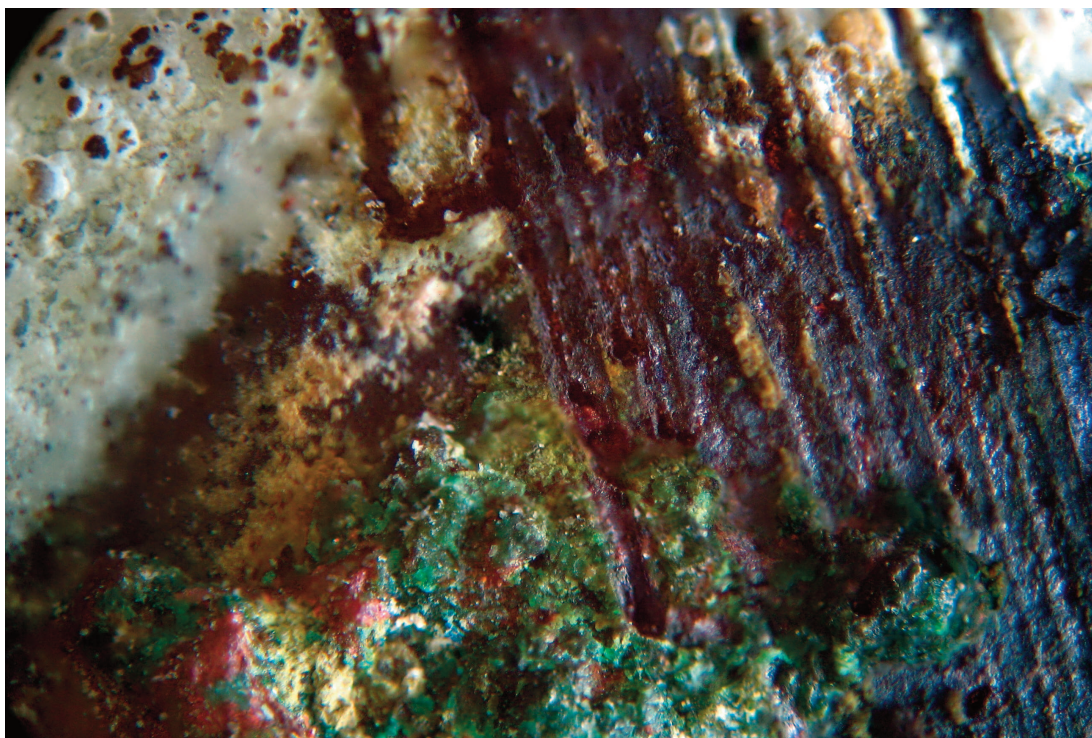


Figura 155. Imagen de microscopía óptica de la limpieza de un láser de fentosegundos sobre la corrosión del cobre de un obejto arqueológico.

La siguiente imagen muestra la pátina del mismo objeto con una velocidad de barrido más lenta. En algún punto del barrido llegamos a parar el láser y se aprecia que no sólo ha retirado la pátina, sino que es capaz de vaporizar el núcleo metálico también.

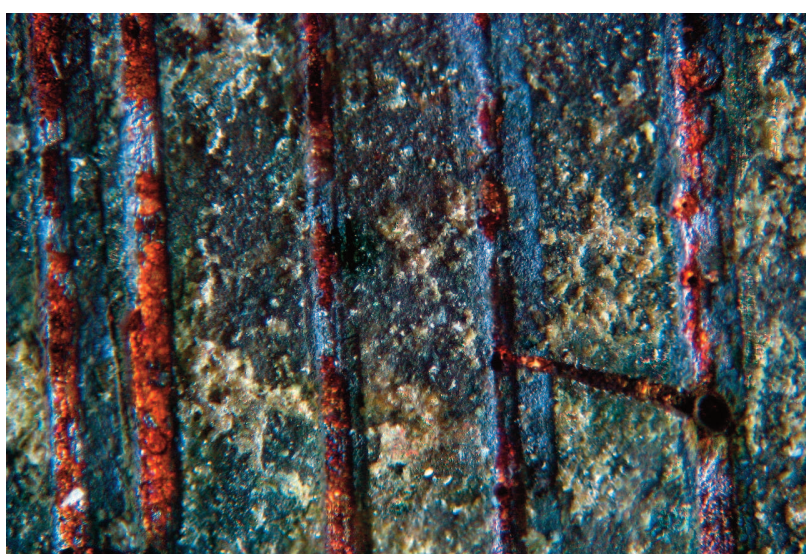


Figura 156. Detalle de la limpieza láser con láser de fentosegundos. Se aprecia que en el interior de la zona ablacionada ha llegedo al núcleo metálico.

Los resultados para retirar la corrosión de los objetos de base cobre con el láser de femtosegundos resultan prometedores, llegando más lejos que los resultados poco satisfactorios encontrados con el Nd:YAG short free running. Pero la potencia sin control no es de gran ayuda. El láser está preparado para automatizar el recorrido que debe hacer con precisión de micras. Esto permite controlar la limpieza en los ejes X, Y siendo la velocidad de barrido la responsable de controlar la profundidad Z. La siguiente imagen es una prueba realizada sobre una ampolla de corrosión de un dorado como prueba de precisión.

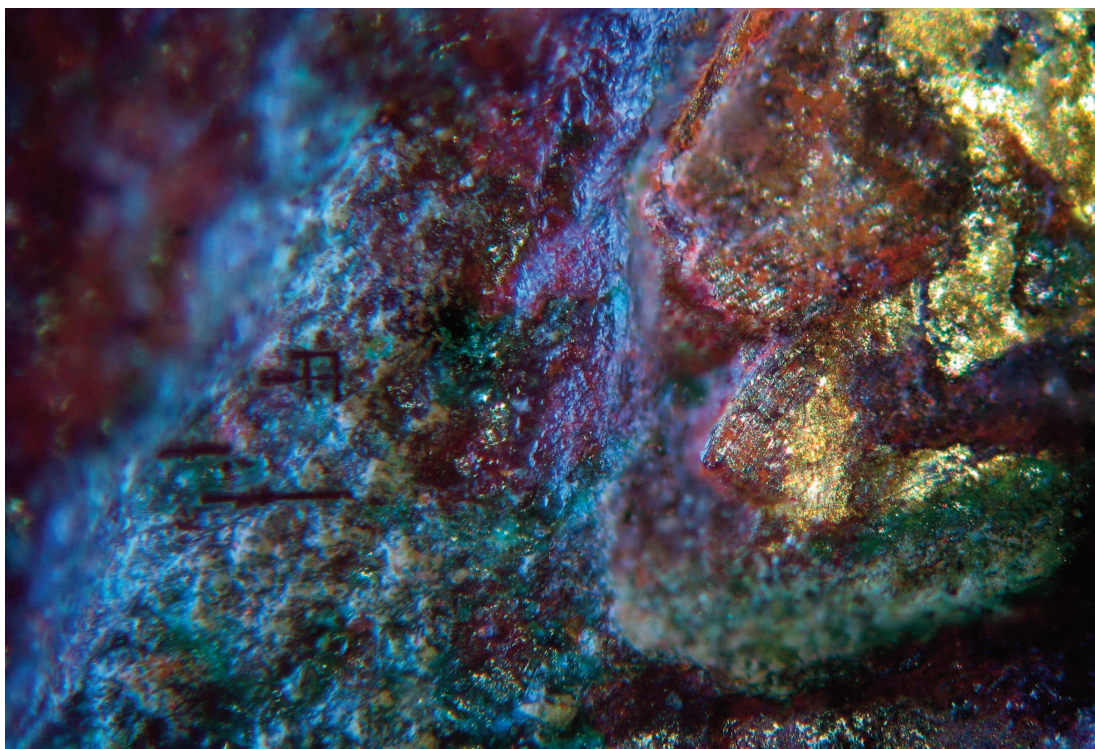


Figura 157. Detalle que muestra el grado de control que se puede conseguir con un láser de femtosegundo.

En un principio la posibilidad de automatizar los barridos con gran precisión en un láser que se puede considerar de corte, que no presenta problemas de absorbanza por distintos materiales, que evita el efecto de los hot spots y no afecta térmicamente al sustrato, ni al material alrededor del corte,

presagia buenas posibilidades para actuar sobre problemas puntuales en las limpiezas.

La dificultad que se presenta es, una vez más, la corrosión de tipo terrestre o arqueológico que presentan los metales. La corrosión no se desarrolla en capas uniformes y su profundidad tampoco es homogénea, se desarrollan ampollas de corrosión y distorsiones de la superficie. Estos hechos tienen que evaluarse por un criterio humano a medida que el trabajo progresa, que puede tomar decisiones en cada instante sobre la profundidad de la corrosión que debe retirarse. La automatización del proceso, en el que se programan de antemano unas coordenadas X Y junto con una velocidad de barrido Z, es complicada pues se desconoce cuanto va a estar afectado el objeto y la profundidad de la pátina o superficie original.

La posibilidad que nos brinda las instalaciones del láser de femtosegundos del CAI de fotónica es trabajar con el láser en una longitud de onda de infrarrojo (800 - 850 nm) región donde la reflexión de la luz en el oro es máxima. El objetivo es encontrar un régimen de trabajo en el cual el oro refleje la luz láser y la corrosión del cobre la absorba produciéndose su eliminación. De esta forma el mecanismo de limpieza sería autorregulado por el propio material y se podría utilizar un brazo mecánico que recorriera la superficie del objeto.

Las pruebas a distintos μJ con una frecuencia de 1kHz, spot de 60 μm y 60 fs

se recogen en la siguiente tabla:

E / μ J	5	10	15	20	25	30	35	40	50
Replica oro	Refleja	Poco daño	Poco daño	Poco daño	Poco daño	Daño	Daño	Daño	Daño
Dorado	Refleja	Poco daño	Poco daño	Algo daño	Daño	Daño	Daño	Daño	Daño
Corrosión de cobre	Sin Daño	Daño	Daño	Daño	Daño	Daño	Daño	Daño	Daño

Tabla XXXVII. Resultados de los experimentos del láser de femtosegundos sobre una réplica preparada en el laboratorio, un dorado arqueológico y su corrosión, para encontrar el umbral de daño.

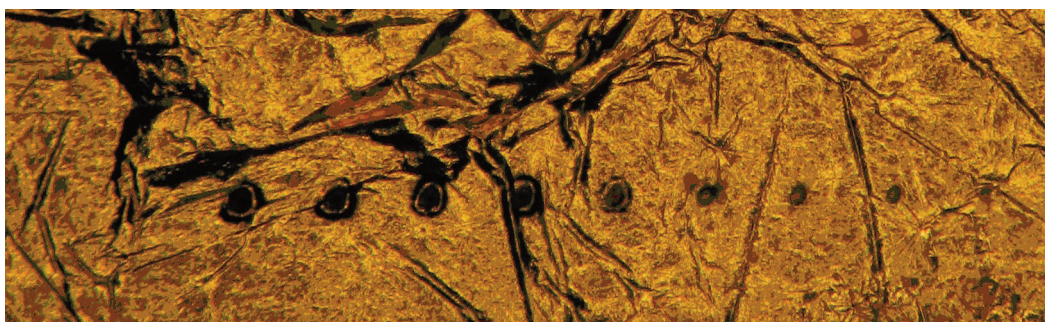


Figura 158. Resultados del experimento con láser de femtosegundos para conocer el umbral de daño.

7.10 Conclusiones y parámetros utilizados en las limpiezas láser superficiales

Los resultados antes descritos en los apartados anteriores fueron realizados con un el láser Nd:YAG de 1064 nm short free running, pero el mundo de los láseres posee una gran variedad de instrumentos con longitudes de onda, duraciones de pulso y número de hercios muy distintos. La discusión sobre el láser y la interacción con la materia se ha basado en la descripción de los

fenómenos ocurridos y la explicación de cómo ha respondido el material, más que en una discusión en base a valores y umbrales de energía y fluencia que sólo serían válidos para el modelo de láser utilizado. De esta manera se pretende transmitir al lector el conocimiento adquirido para que pueda ser transportado a otros sistemas láseres. Comprendiendo el láser que vayamos usar, teniendo el conocimiento de la corrosión y la materia que vamos a irradiar y siguiendo el razonamiento de los fenómenos producido en la materia en otros casos, vamos a ser capaces de tomar decisiones para adecuar la limpieza láser a nuestros objetivos. Podremos decidir sobre cómo variar parámetros a veces no intuitivos, como energía, fluencia, hercios, duración de pulso, cambio de régimen o refrigeración del objeto según el material irradiado aunque no hayamos trabajado con ese tipo de láser, sin necesidad de hacer numerosos experimentos sistemáticos de irradiación variando los parámetros del nuevo láser para encontrar los umbrales de daño o condiciones exitosas.

Pero este conocimiento no es suficiente, por eso en este apartado se resumen las condiciones de limpiezas exitosas utilizadas para cada material con el láser Nd:YAG de 1064 nm short free running. Se ha evitado introducir los valores de los parámetros en la discusión pormenorizada anterior por no entorpecer la lectura y porque es más adecuado hacer un resumen donde se puedan comparar los valores bajo un mismo epígrafe.

Existen numerosos láseres en el mercado y el futuro no es que cada

laboratorio posea un número elevado de distintos láseres, sino la versatilidad. El operador debe ser capaz de comprender y utilizar el láser variando las condiciones para tratar de sacar el máximo partido del láser a su disposición y conocer sus limitaciones. Por tanto, es más adecuado comprender el fenómeno que ocurre y tomar decisiones sobre el funcionamiento del láser, que seguir los siguientes parámetros dados como una receta o una guía invariable de actuación en limpiezas láser.

E / J		0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Spot / mm	F / J cm ⁻²															
1,5		2,8	5,7	8,5	11	14	17	20	23	25	28	34	39	45	50	56
2		1,5	3,2	4,8	6,4	8,0	9,6	11	13	14	16	19	22	26	29	32
2,5		1,0	2,0	3,1	4,1	5,1	6,1	7,1	8,1	9,2	10	12	14	16	18	20
3		0,7	1,4	2,1	2,8	3,5	4,2	4,9	5,7	6,4	7,1	8,5	9,9	11	13	14
3,5		0,5	1,0	1,6	2,1	2,6	3,1	3,6	4,2	4,7	5,2	6,2	7,3	8,3	9,4	10
4		0,4	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4	2,8	3,2	3,6	4,0	4,8	5,6	6,4	7,2	8,0
5		0,3	0,5	0,8	1,0	1,3	1,5	1,8	2,0	2,3	2,5	3,1	3,6	4,1	4,6	5,1
6		0,2	0,4	0,5	0,7	0,9	1,1	1,2	1,4	1,6	1,8	2,1	2,5	2,8	3,2	3,5
7		0,1	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	0,9	1,0	1,2	1,3	1,6	1,8	2,1	2,3	2,6
8		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
9		0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,6	0,7	0,8	0,9	1,1	1,3	1,4	1,6
10		0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5	0,6	0,6	0,8	0,9	1,0	1,1	1,3

Tabla XXXVIII. Resumen de los parámetros utilizados en la limpieza de distintos materiales arqueológicos. **Azul** - hierros. **Azul claro** - mármoles. **Verde y números verdes** - hueso. **Rojo** - Oro. **Violeta** - cloruros. **Amarillo y números amarillos** - bronce. Gris - decoración de plata sobre hierro.

- Por norma general a mayor fluencia, más material se retira con la irradiación y más rápido es el proceso. De todas formas, cuanto mayor es la fluencia más riesgo hay de producir daños térmicos no deseados (transformaciones térmicas).
- Cuanto mayor sea la energía del tratamiento se producirá una fotoionización o ablación mayor en el material. De todas formas, cuanto mayor sea la energía más riesgo hay de producir una superficie microfundida.
- Cuanto mayor sean los hercios, si se dispone de un sistema de refrigeración, el tratamiento producirá una limpieza por onda mecánica o transmisión de presión mayor. Además la rápida expansión de volumen del refrigerante (paso de líquido a gas) producirá un efecto mecánico de cavitación. Si no se dispone de un sistema de refrigeración el efecto en el material es de elevar su temperatura produciendo transformaciones térmicas en las proximidades del spot, mayor poder de fotoionización o ablación y produce superficies microfundidas.
- Variar el spot es una manera de variar la fluencia, pero a veces es necesario ajustar spots muy grandes en superficies grandes y lisas para avanzar más rápido en la limpieza como por ejemplo en mármoles o cerámicas. Otras veces es necesario ajustar spots muy pequeños para tener precisión en el trabajo e irradiar áreas selectivas como por ejemplo para retirar un foco de cloruros o la limpieza de un nielado en plata.

- Por última hay que hacer una llamada de advertencia cuando se trata con láser superficies de metales preciosos, ya que si durante la limpieza se ha producido algún proceso colateral inducido por las altas temperaturas, puede que en análisis posteriores la aleación de la superficie haya sufrido algún cambio. Este hecho en aleaciones de plata y oro debe ser considerado por el analista y es en la memoria de restauración del objeto donde debe quedar constancia del tratamiento y condiciones que ha sufrido. Una vez más, la coordinación entre el restaurador y el analista debe ser estrecha para que no se produzcan errores de interpretación. En objetos de metales tratados con láser no sería problema pues, por lo general, el análisis de la aleación se realiza retirando la pátina puntualmente y la zona afectada por el calor será la pátina. Pero si se va a llevar un estudio sobre la corrosión o pátina, el dato de cómo ha sido restaurado el objeto debe ser conocido por el analista.

CAPÍTULO 8: PLASMA COMO HERRAMIENTA DE CONSERVACIÓN-RESTARUACIÓN

Resumen.

Este capítulo trata de las posibilidades de aplicación de nuevas tecnologías a la conservación y restauración en busca de soluciones para la intervención de objetos dorados. En primer lugar se tratarán los fundamentos de la limpieza por plasma y se explicará cómo se puede fabricar un horno de plasma detallándose la puesta a punto de la fabricación del horno utilizado para las intervenciones. Por último se expondrán los resultados sobre objetos de origen arqueológico de diversa naturaleza, hierro, bronce y dorados.

8.1 Fundamentos de la limpieza por plasma de hidrógeno

En la intervención de objetos arqueológicos para su limpieza se pretende llegar a la pátina o superficie original del objeto. Existen numerosos tratamientos para conseguir obtener este nivel de limpieza y quizás uno de los más utilizados y de resultados más eficaces sea la limpieza manual con ayuda de un bisturí quirúrgico. Su desventaja es la posibilidad o seguridad de rayar o exfoliar el objeto, sobre todo en piezas en las que su superficie es delicada o presenta datos de gran relevancia, tales como monedas u objetos de adorno. Otro inconveniente que presenta este tipo de práctica es la dificultad para conseguir retirar óxidos de gran dureza y adherencia como los que presentan los hierros. Para rebajar este tipo de concreciones se utilizan microtornos, microchorros de áridos, ultrasonidos, etcétera, los cuales pueden erosionar también la pátina.

Se puede considerar el plasma como el cuarto estado de la materia. Un plasma es un gas ionizado pero eléctricamente neutro; esto supone que en él existen moléculas de ese gas, átomos ionizados producidos por la ruptura de las moléculas diatómicas del gas, electrones libres y otras especies reactivas. En un plasma tenemos un gas con especies muy reactivas que están reaccionando entre ellas continuamente, pero que en su conjunto presenta un balance de carga neta nula. En el caso del plasma de hidrógeno, que es el utilizado en estos experimentos, tenemos un gas excitado, compuesto por moléculas de hidrógeno (H_2), hidrógeno atómico (H), especies con carga

negativa (H^-) y positiva (H^+ , H^{2+} , H^{3+}), electrones libres (e^-), etcétera (212 - 214). La especie H^+ tiene una gran tendencia a combinarse químicamente con el oxígeno que forma parte de los productos de corrosión que pretendemos eliminar. El resultado es la formación de un enlace entre el oxígeno del óxido de la capa de corrosión y el hidrógeno producido en el plasma. De esta manera se forma en la superficie la siguiente secuencia, metal unido a oxígeno y unido a su vez a hidrógeno ($Me-O-H$). Lo que sucederá después es la colisión de otra especie H^+ del plasma sobre el mismo oxígeno, lo que da lugar a $Me-OH_2$. En esta situación es más energéticamente favorable la expulsión de la molécula de agua al medio, con lo cual hemos conseguido retirar un oxígeno del edificio atómico del óxido y por tanto el metal ha dejado de estar combinado con él. De esta manera, su estado de oxidación queda reducido a 0 (estado metálico). En resumen, el plasma produce una reducción del metal que forma parte de los óxidos y causa la desaparición de los productos de corrosión, quedando como resto una estructura pulverulenta, fácilmente eliminable con una brocha.

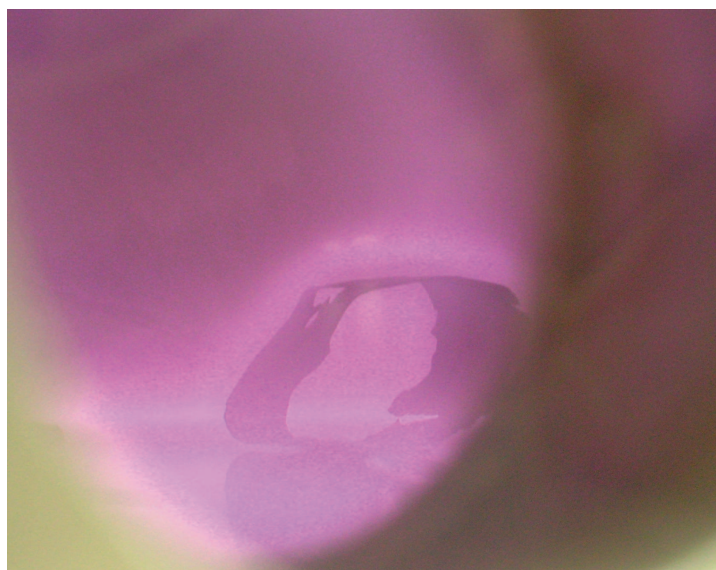


Figura 159. Objeto de Calatrava la Vieja durante el tratamiento de plasma.

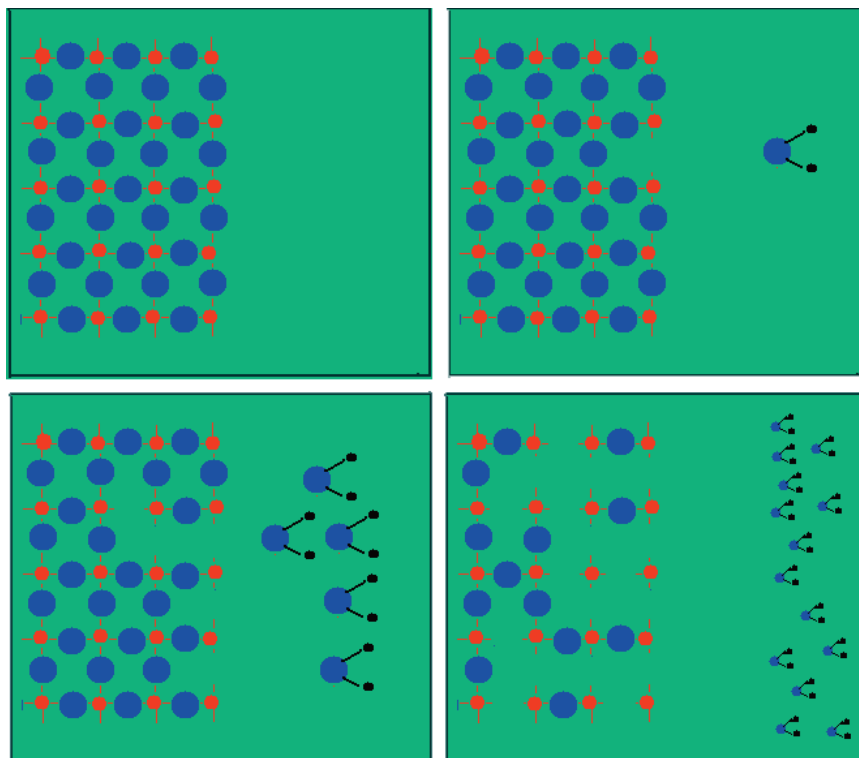


Figura 160. Mecanismo de limpieza del plasma de hidrógeno. Las esferas azules representan átomos de oxígeno, las rojas representan átomos de cobre y las esferas negras representan átomos de hidrógeno.

Quizás el mayor inconveniente del uso del plasma en sus primeras experiencias fue la elevada temperatura que alcanza. Un plasma puede llegar a unas temperaturas cercanas a los 4.000 grados centígrados. En la vida de un plasma se están produciendo rupturas de enlaces químicos que liberan energía y se están generando electrones con una alta velocidad cinética y más especies, con lo cual la probabilidad de choque aumenta. Esta agitación sumada a la energía liberada es la responsable de aumentar la temperatura del plasma. Pero si tratamos un objeto de Patrimonio Cultural en el que queremos limpiar su superficie sin modificar su estructura interna no podemos someterlo a tan altas temperaturas. Este problema se solucionó con el uso del plasma a baja presión. Se denomina así al plasma generado bajo condiciones de vacío. Como hemos comentado antes la temperatura es

agitación térmica y altas probabilidades de colisión de partículas. Si evacuamos cualquier molécula de gas, condiciones de vacío, el plasma se generará exclusivamente con el gas elegido eliminando así todas las colisiones innecesarias que aumenten la temperatura. Este es un plasma no-térmico en el cual la energía de los electrones es mucho mayor que la de los iones y las moléculas y la temperatura alcanzada es ligeramente superior a la temperatura ambiental. Este tipo de plasma se utiliza hoy día para tratar materiales termosensibles como pueden ser plásticos, resultando también muy adecuado para tratar piezas arqueológicas o de arte (215).

Las condiciones de vacío son además necesarias por otro motivo. Como la finalidad del tratamiento con plasma es la reducción del óxido, si existe oxígeno combinado con el gas de plasma elegido para la limpieza estaremos realizando un tratamiento de oxidación. El oxígeno atómico formado en un plasma es muy activo y su avidez por combinarse con el metal acabaría formando óxidos, promoviendo la corrosión del objeto metálico. Es necesario por tanto en los tratamientos de plasma realizar un buen vacío.

En la limpieza con plasma es muy aconsejable realizar un vacío entre 10^{-4} y 10^{-6} bar. A este grado de vacío no se llega fácilmente y una bomba rotatoria no es capaz de conseguirlo. Se utiliza una bomba turbomolecular capaz de evacuar todo el gas del reactor para después introducir a alta presión el hidrógeno gas. La cantidad de gas introducido debe ser suficiente para poder iniciar el plasma de hidrógeno y hacer una limpieza efectiva sin aumentar la

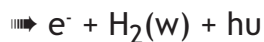
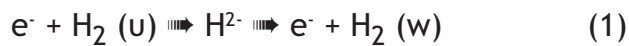
temperatura. Estaremos en una situación de compromiso, ya que si hay mucha presión de gas la probabilidad de colisión aumenta y por tanto la agitación térmica y elevará la temperatura del objeto. Si tenemos una cantidad baja de moléculas de hidrógeno, pero suficiente para iniciar el plasma, habrá poca probabilidad de colisión de la especie H con el objeto. Se necesita por tanto la suficiente cantidad para que se den además dos colisiones de especie H con un mismo oxígeno y que éstas sean efectivas, que tengan la orientación, energía necesaria y que coincidan en el tiempo para formar la molécula H₂O y promover una limpieza que tenga consecuencias macroscópicas. Con estas condiciones las variables con las que podemos optimizar el sistema son las siguientes:

- **Condiciones previas de vacío:** Cuanto más bajo mejor, del orden de 10^{-6} bar lo cual se consigue con una bomba turbomolecular.
- **Presión de gas utilizado para generar el plasma de hidrógeno:** Es necesario tener la suficiente densidad de moléculas para iniciar un plasma que perdure y no se extinga en el tiempo. Condiciones de 10^{-4} bar. Cuanto mayor sea la densidad de moléculas más efectiva será la limpieza pero mayor temperatura alcanzará el plasma y por tanto el objeto.
- **El tiempo de tratamiento:** Un tiempo prologando aumenta las posibilidades de choques efectivos.

Se aconseja una densidad de hidrógeno baja con tiempos largos, del orden de horas, para producir la limpieza sin elevar la temperatura por encima de los 100°.

8.2 Tiempo de vida del plasma

Si el plasma es un conjunto de reacciones desencadenadas unas por otras, cabe preguntarse si en tiempos prolongados el plasma se puede extinguir. De entre las múltiples especies originadas en un plasma la más útil para dar respuesta a esta pregunta es la especie H. Haussoni et alii (212) han estudiado la constante de disociación de la molécula H₂ para plasmas generados por microondas. Su trabajo se basa en aplicar varios modelos matemáticos (distribución de Boltzman, modelo de escalera ascendente y equilibrio entre especies) para conocer teóricamente qué reacciones son las predominantes durante la formación del plasma. Cuando sometes al gas hidrógeno a una frecuencia de microondas las moléculas resuenan y empiezan a vibro-rotar hasta llegar a la ruptura de la molécula, momento en el que se genera el plasma y pervive por las reacciones en cadena que genera la adición al sistema de los fragmentos moleculares y atómicos resultantes de la ruptura. Las reacciones que dominan el proceso son las siguientes:



Haussoni utiliza plasma de gran densidad de moléculas y calcula la constante de disociación en función del nivel vibracional alcanzado en la ruptura para las dos últimas reacciones que son equilibrios (4) y (5).

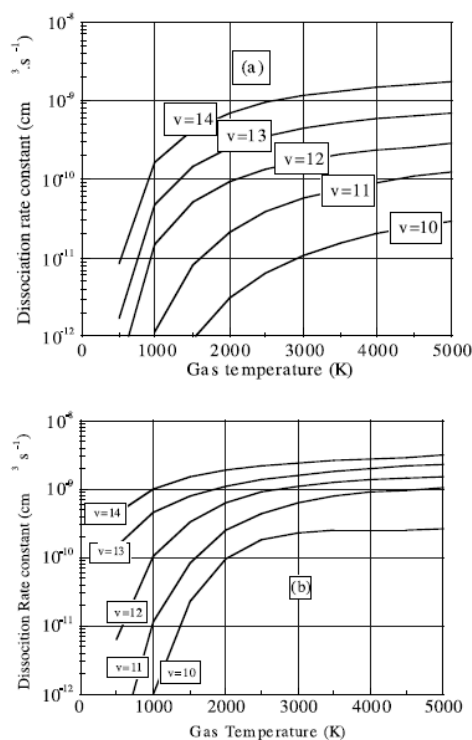


Figura 161. Representación de las reacciones que dominan el proceso del plasma, a través del proceso 4 y el proceso 5.

Según estos resultados obtenidos aplicando el modelo propuesto por Haussoni, la reacción (4) se produce a mayor temperatura que la reacción (5). En nuestras condiciones de baja temperatura, alrededor de 500 K, no se da la reacción (4), pero sí se consigue obtener una constante de disociación del orden 10^{-12} con una ruptura molecular en el nivel vibracional 12. Por tanto

podremos simplificar el modelo de plasma y predecir que la reacción dominante durante la vida del plasma es la reacción (5) la cual tiene como producto 3H , especie atómica deseable durante la limpieza. A medida que la especie H se elimina del sistema del plasma por combinarse con el oxígeno de la corrosión del objeto desequilibra la reacción (5), promoviendo la formación de más especie H , por lo tanto nos aseguramos que no se extinguirá la especie H en el tiempo y los tratamientos pueden ser tan prolongados como deseemos.

8.3 Montaje de un horno de plasma

En esta sección abordaremos dos aspectos, en la primera parte se enumerarán los componentes de un horno de plasma y se pondrá como ejemplo el montaje por partes de un horno frío de plasma que actualmente se encuentra en el departamento de Química Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid para fines exclusivos de piezas metálicas de origen arqueológico. Así mismo se comentarán brevemente las dificultades y ventajas del montaje.

8.3.1 Componentes de un horno de plasma

Para que un horno de plasma funcione se necesitan una serie de condiciones especiales: debemos tener un gas con el que formar el plasma y un contenedor o reactor para contenerlo. Dentro de este reactor se debe tener únicamente el gas, no puede haber contaminación de aire u oxígeno, por lo que es imprescindible contar con una buena bomba de vacío. Por último

necesitaremos una fuente capaz de interactuar con el gas, excitarlo y romper sus moléculas para generar el plasma.

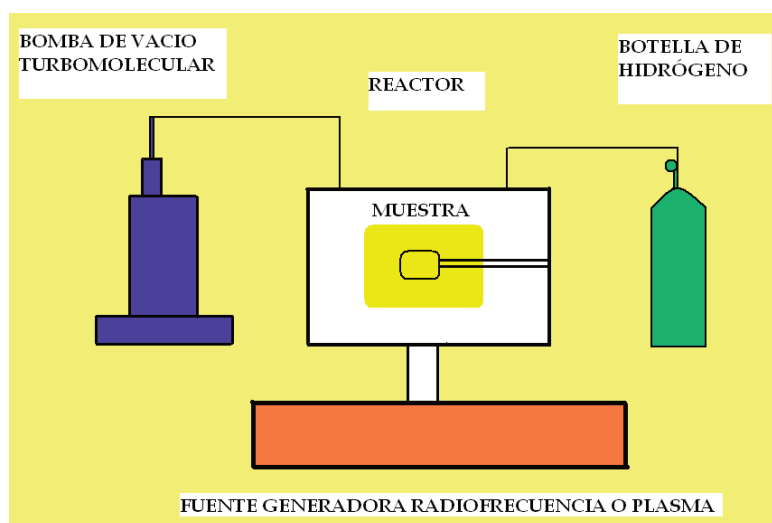


Figura 162. Esquema de los componentes de un plasma para tratar objetos arqueológicos.

8.3.1.1 Reactor

Se trata de un contenedor para el gas, en cuyo interior se va a generar el plasma. Debería tener una salida a la bomba de vacío, otra al generador del plasma, y una última al gas portador.

El material del contenedor, para ser idóneo, debe ser inerte tanto respecto al gas como al plasma generado. Son comunes los reactores de acero con una ventana de vidrio para observar su interior. Para la realización del horno de prueba se ha elegido fabricar el reactor completamente de vidrio con el objeto de facilitar el control visual del progreso de la limpieza de la pieza; quizás el máximo inconveniente de este material es su fragilidad. Una vez comprobada la eficacia del horno es preferible realizar en base al diseño anterior el mismo reactor pero en pirex, un material más caro pero más inerte y duradero.

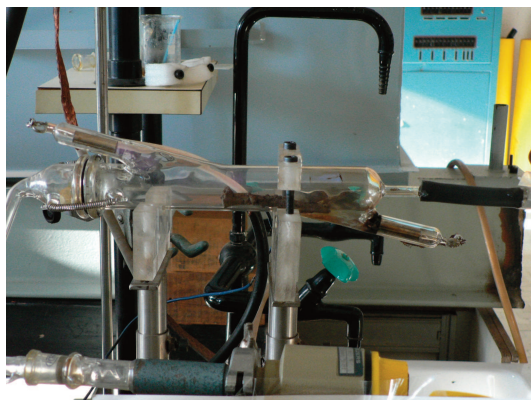


Figura 163. Reactor de vidrio utilizado en el prototipo construido en la UAM. Nótese que la capacidad del reactor puede mejorarse construyendo uno de mayor volumen en el taller de vidrio.

8.3.1.2. Sistema de vacío

Este sistema consiste en una bomba de turbomolecular capaz de llegar a presiones de ultra alto vacío. La bomba turbomolecular necesita de una bomba rotatoria previa para ponerse en funcionamiento. Esto nos asegura que el interior del reactor se encuentra prácticamente sin ninguna molécula de oxígeno que pueda perturbar la formación del plasma.

Éste es quizás el componente de mayor coste económico a la hora de afrontar el montaje de un horno de plasma.

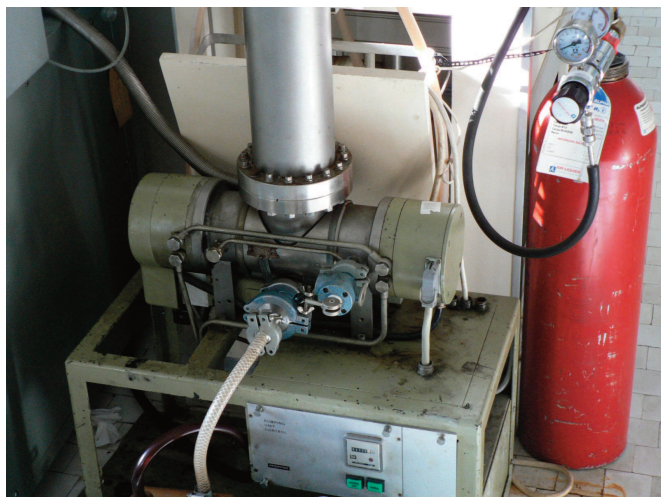


Figura 164. Bomba de vacío del tipo turbomolecular y botella de hidrógeno.

8.3.1.3 Gas portador

Consiste en una bala de hidrógeno con un manómetro capaz de regular la salida del gas. Es imprescindible que el único contenido del reactor sea gas de hidrógeno puro para poder generar un plasma de hidrógeno.

Cambiando este componente podremos generar plasma de otros gases, siempre que la fuente generadora sea capaz de romper la molécula.

8.3.1.4 Fuente generadora.

La fuente generadora consiste en un aparato capaz de producir la ruptura de la molécula de hidrógeno para formar las especies químicas que darán lugar al gas ionizado. Existen dos maneras de generar la energía capaz de producir la ruptura molecular, o bien por medio de descarga (discharge) o por medio de las microondas. En un principio el plasma generado es independiente de su fuente generadora.



Figura 165. Fuente de descarga.

8.3.1.5 Plasma de descarga

Consiste en la formación de un arco voltaico entre dos electrodos por medio de un generador de radiofrecuencias. Un electrodo actuará como ánodo mientras que el otro será el cátodo y entre ellos tendremos el gas de hidrógeno. El aparato de radiofrecuencia es capaz de generar diferencias de potencial del orden de los 10.000 o 30.000 voltios en los electrodos; esto es suficiente para que electrones del cátodo puedan romper el dieléctrico y saltar o viajar literalmente del cátodo hacia el ánodo atravesando las moléculas del gas de hidrógeno. El paso de estos electrones acelerados a tan alta energía es capaz de romper las moléculas de hidrógeno, formando las especies químicas involucradas en el plasma (H^+ , H^- , e^-).

8.3.1.6 Plasma generado por microondas

Este tipo de generador de plasma se basa en unos principios físico-químicos distintos a la radiofrecuencia, aunque tiene el mismo resultado: la ruptura de la molécula de hidrógeno en diversas especies químicas.

Consiste en un magnetrón capaz de generar ondas en la región del microondas, éstas resuenan con la frecuencia de rotación de la molécula de hidrógeno. La consecuencia de la emisión de tales ondas es la excitación de la molécula de hidrógeno de forma que ésta rota sobre sí misma cada vez con mayor velocidad, hasta que acaba produciéndose su ruptura y desencadenándose la formación de las especies químicas que forman el plasma (H^+ , H^- , e^-).

La producción de microondas en un magnetrón consiste en someter a tensión un filamento catódico. Al calentarse emite electrones que son atraídos por la carga positiva de unas placas anódicas. Sobre ellas existe un imán cuyo campo magnético fuerza a que la nube de electrones se aproxime al ánodo girando. De esta forma la nube se conforma a modo de radios curvos que cruzan por delante de unas cavidades laterales que posee el magnetrón. A su paso, cada radio de la nube electrónica confiere una carga negativa a la cavidad, cuya tensión baja hasta la llegada del radio siguiente. Esas subidas y bajadas de tensión en las cavidades crean un campo magnético que oscila a una cierta cantidad de megahercios. La antena colocada en el extremo del magnetrón resuena a esa frecuencia y emite microondas por su extremo, igual que lo hace una antena de radio con radiofrecuencias. El magnetrón necesita de una refrigeración que consta de unas aletas que recubren el ánodo para disipar el calor generado.

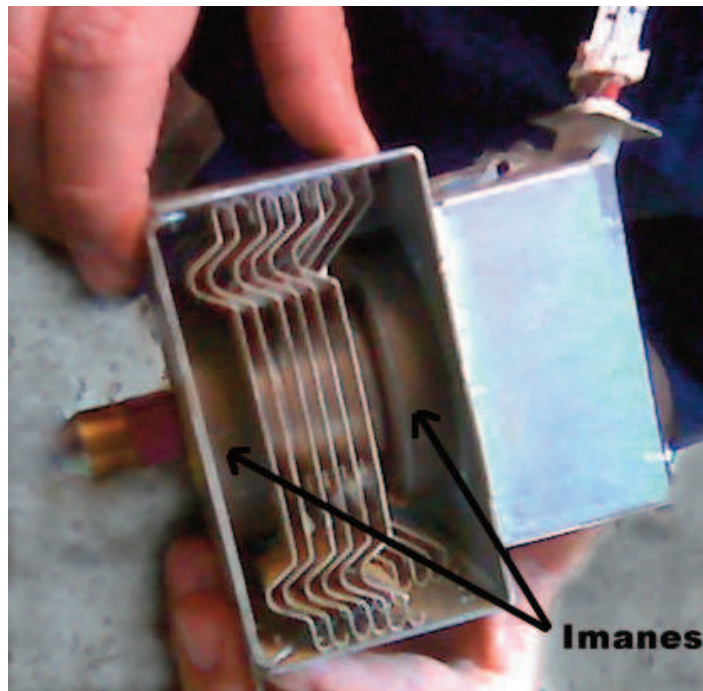


Figura 166. Fotografía de un magnetrón, mostrando los imanes, las aletas y la antena situada a la izquierda.

8.4 Plasma de hidrógeno y los compuestos de cloro

Hasta ahora se ha tratado la capa de corrosión como si estuviera formada exclusivamente por el óxido del metal para comprender los principios de limpieza con plasma de hidrógeno. Pero conviene alejarnos de esta simplificación y tratar el tema con la complejidad que tienen las capas de corrosión en objetos reales. En esta situación son de principal importancia los compuestos que contienen el ión cloro, pues como se ha tratado en el capítulo III, una pequeña cantidad de este compuesto en condiciones ambientales desfavorables puede causar un gran daño a la integridad del objeto. Es por tanto un tema de gran relevancia encontrar un método para declorurar los objetos. El plasma de hidrógeno se revela como una alternativa a ser tenida en cuenta. La capacidad de reducción del plasma fuerza a los hidroxiclорuros a revertir en óxidos de cobre y forma ácido clorhídrico, que se eliminará del objeto en forma de vapor y será arrastrado junto con el plasma. Como es un gas, puede penetrar en las capas de corrosión llegando a reaccionar con compuestos de cloruros subyacentes o inaccesibles por métodos mecánicos. Las evidencias que hemos obtenidos nos indican que activan estos hidroxiclорuros internos forzándolos a exudar a superficie. Tras la aplicación del plasma se revelan en superficie estos cloruros con un aspecto blanquecino y textura cerosa. Muy posiblemente sea una mezcla de ácido clorhídrico e hidroxiclорuros.

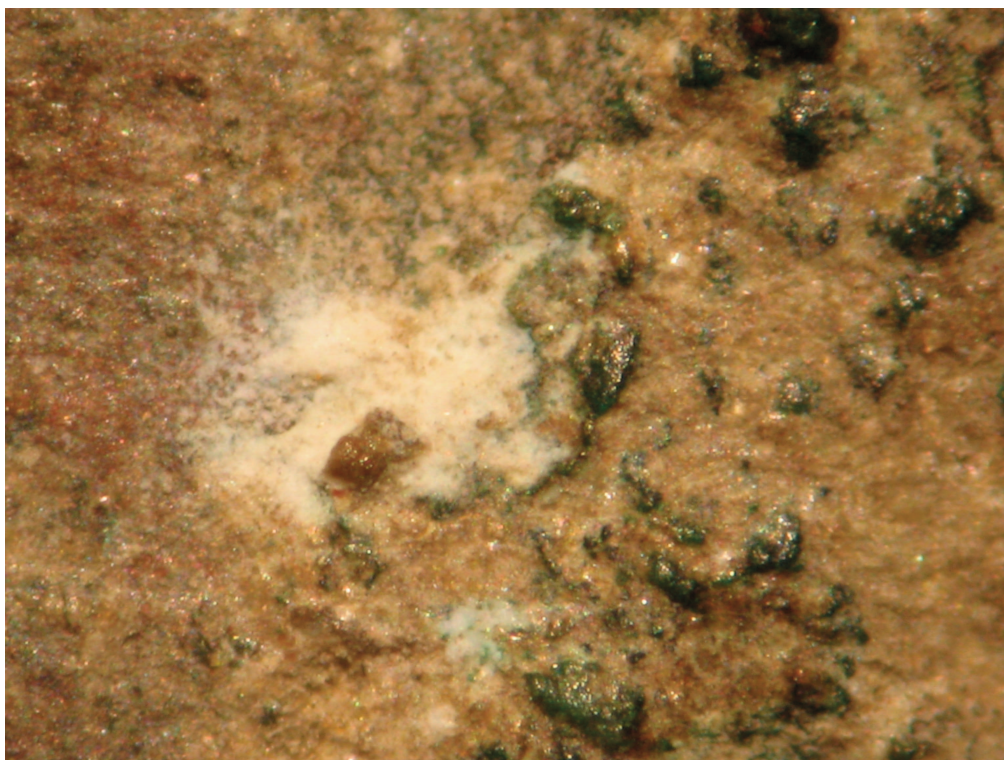


Figura 167. Imagen de un hidroxicloriguro después del tratamiento con plasma de hidrógeno.

Una vez que tenemos esto podemos utilizar dos vías para eliminar estos hidroxicloriguros emergentes. O bien se retiran por medios mecánicos con un bisturí y se vuelve a tratar con plasma para seguir eliminándolos, forzando a emerger nuevos cloruros internos; o bien se somete el objeto a una decoloración por inmersión en agua desionizada. Será competencia del restaurador valorar la cohesión mecánica del objeto para dar permiso al tratamiento de decoloración por inmersión.

Cuando se sumerge un objeto en agua desionizada, las sales solubles de cloro van pasando al medio. El problema es que este proceso de solubilidad es lento, puede tardar días y no conviene que un objeto metálico esté sumergido tanto tiempo. Sin embargo, con un tratamiento previo de plasma los

hidroxicloruros se han reducido y parte han pasado a ácido clorhídrico que posee una alta solubilidad en agua. Por lo tanto, tratamientos de inmersión cortos del orden de horas (216-218) llevan a retirar del objeto una concentración de cloruros muy superior en comparación con el caso de no haber realizado el pretratamiento con plasma.

Desde el punto de vista más crítico de la restauración, realizar un tratamiento que genera ácido clorhídrico en el interior del objeto, con el riesgo que esto conlleva puede ser muy discutible. Si se realiza el tratamiento de plasma, aunque dure unas horas se sigue de una decloruración en agua desionizada rápidamente para retirar las formas de cloro soluble, durante otras horas, entonces se estará eliminando el ión cloro en grandes cantidades de forma definitiva, evitando futuras degradaciones durante los años que perviva el objeto a costa de una corrosión activa durante unas decenas de horas. Queda en manos de la discusión del restaurador y el químico evaluar, cuán afectado está el objeto por la corrosión, cuanto núcleo metálico conserva, cuan cantidad de especies de cloro tiene, el ambiente donde se va a almacenar el objeto durante los próximos años y finalmente con todas estas consideraciones si compensa realizar este tratamiento.

Mi opinión al respecto es que si el objeto está muy afectado por cloruros y con poco núcleo metálico no se realice el tratamiento, sino que la forma de actuar es a través de la conservación preventiva. Si el objeto no tiene esas características extremas de corrosión y se prevé que puede quedar

almacenado de forma incorrecta, como pueden ser largos periodos de tiempo en ambientes húmedos o sin monitorización de humedad o chequeos sistemáticos se realice el tratamiento. Si el objeto que no posee una corrosión extrema va a ser exhibido en museo o su almacenamiento está dentro de los parámetros de la conservación preventiva con seguimientos de su evolución, entonces no se realizará el tratamiento.

8. 5 Plasmas de argón

La generación de un plasma de argón no difiere de la expuesta para el plasma de hidrógeno. La diferencia radica en cómo afecta al objeto o más bien al óxido. La reactividad del argón es muy baja y no es ni mucho menos comparable con la del hidrógeno, aún en su estado plasma. A pesar de lo inerte que es el argón posee un tamaño y peso atómico que lo hace adecuado en su estado plasma para limpieza mecánica atómica. Los átomos ionizados de argón poseen suficiente velocidad para chocar con la capa de corrosión y descohesionar su estructura, chocando y retirando átomos de oxígeno sin que se produzca reacción química. De esta forma se podría decir que actúa como pequeños proyectiles cinéticos que van desmoronando una sólida pared de óxido de metal. Una vez más el plasma generado no debe alcanzar altas temperaturas y por tanto la concentración de especies que pueblan el plasma es muy baja, lo que lleva a tratamientos largos del orden de horas para ver efectos macroscópicos.

Algunos autores han trabajado con un plasma compuesto por la mezcla de gases de hidrógeno y argón con resultados bastante prometedores. El uso de plasma compuesto por un gas muy reactivo como el hidrógeno que producirá reducción en el óxido y debilitamiento estructural de la capa de corrosión, se combina en el mismo tratamiento con un gas muy poco reactivo como el argón que romperá mecánicamente la capa de corrosión ya descohesionada por el hidrógeno.

8.6 Parámetros experimentales utilizados en la limpieza

Para obtener los primeros parámetros nos basamos en trabajos de limpieza realizados por otros autores sobre objetos de Patrimonio Cultural, con un alto grado de éxito (219-222).

Las pruebas realizadas se hicieron en tres equipos. Las primeras fueron llevadas a cabo en el Instituto Químico de Sarriá en un horno de plasma generado por radiofrecuencia de 13,6 MHz con electrodos planos-paralelos y una distancia entre ellos de 30 cm. Se trató con una mezcla de hidrógeno y argón (0,6 y 0,3 mbar respectivamente) a una presión de trabajo de 1 mbar.

Después de esta experiencia se realizó el montaje de un horno de plasma en el Dpto. de Química Física de la UAM. El primer prototipo fue de fuente de radiofrecuencia de 10 MHz con electrodos cilíndricos-paralelos separados 5 cm. Se trató con hidrógeno a una presión de trabajo de 1 mbar. Dado el éxito,

se decidió mejorar el equipo cambiando la fuente generadora por un megatrón de microondas y mejorando a su vez el diseño del reactor.

La siguiente tabla muestra a modo de ejemplo los resultados obtenidos en diversos materiales de origen arqueológico con de ganar experiencia y familiarizarse con esta técnica antes de intervenir un dorado arqueológico.

Pieza	Cronología	Yacimiento	Material	Tratamiento
Colgante	XII	Calatrava la Vieja. Ciudad	Pasta vitria +bronce	I. Q. Sarriá
Clavo	XII	Calatrava la Vieja.	Hierro	I. Q. Sarriá
Maravedí	XVII	Sin contexto	Bronce	U.A.M. Prototipo de radiofrecuencia

Tabla XXXIX. Materiales ensayados con plasma.

Independientemente del horno de plasma utilizado en la limpieza hemos podido corroborar un protocolo a seguir para una correcta utilización de esta técnica. El plasma no se utilizará como técnica única en la intervención sino que se combinará con una limpieza mecánico manual suave como apoyo. Para un correcto uso del plasma los pasos a seguir serían los enumerados a continuación, si bien es necesario remarcar que las condiciones en cada paso vendrán determinadas por el material arqueológico a tratar, ya que no es lo mismo un objeto de acero que un vidrio, por ejemplo.

- Examen de la superficie a tratar con alguna técnica analítica, cuando sea posible. Especialmente recomendada será la difracción de rayos X, pues nos dará información sobre la fase cristalina de los compuestos que tenemos y podremos seguir la evolución o transformación producida en los compuestos

debido al poder reductor del plasma.

- Discusión con el conservador/restaurador y el arqueólogo para conocer qué se espera obtener en la limpieza. El conservador/restaurador velará por la integridad del objeto así como por el umbral de cambio en la superficie del objeto, evaluando los criterios museísticos y recomendados por la ICOMM. El arqueólogo realizará la lectura histórica de la superficie obtenida después de la limpieza con las implicaciones arqueohistóricas que pueda tener: asignación a un grupo cultural, consideraciones comerciales, clasificación del objeto, etcétera El analista será el responsable de valorar la instrumentación o las condiciones del experimento para satisfacer a las otras dos partes
- Tratamiento de plasma con las condiciones preestablecidas según los criterios anteriores y la propia experiencia.
- Limpieza del objeto. Una primera parte mecánica con ayuda de una brocha y una segunda parte opcional, si fuera necesaria, con inmersión del objeto en ultrasonido en un baño de agua templada (60°). Si se diera esta limpieza haría falta un secado en estufa a 85° durante unas horas.
- Valoración para decidir si se trata el objeto con plasma o si se ha alcanzado el nivel de limpieza deseado para el tratamiento.
- Consolidación del objeto con alguna sustancia protectora. Es muy común el

paraloid B-72 al 10% en xileno.

8.6.1 Intervención de un Colgante. Pasta vítrea y bronce

El estado de conservación que presentaba el colgante, recién rescatado del yacimiento de Calatrava la Vieja, daba a entender que se trataba de un colgante u ornamento de aleación de base cobre. Se intuía la existencia de hilos de cobre de aspecto frágil sobre una esfera de pasta vítrea. El análisis mediante difracción de rayos X de las capas de corrosión reveló cuprita, como era de esperar en una pieza de cobre tan deteriorada, así como compuestos de hidroxiclورو de cobre (atacamita) y yoduro de cobre (Marshita). También se encontraron rastros de fosfato de calcio (Brusita), procedentes de contaminación de tierras.

El tratamiento con plasma confirmó la sospecha de la naturaleza vítrea de la bola decorada con hilo de cobre. La pasta vítrea se manifestó como una superficie negra y lisa, sin rastros de haber sido afectada por el tratamiento, mientras que los hilos se definieron y perdieron su fragilidad, con lo que la pieza ya se pudo manipular sin riesgo de rotura.

La capa de óxido de cobre que rellenaba el hueco entre los hilos se había transformado en un fino polvo fácilmente eliminable con la ayuda de una brocha de cerda y un bisturí, con lo cual no era preciso realizar presiones para su limpieza. No se llegó en ningún punto de la pieza a eliminar todo el óxido hasta llegar al cobre, con lo cual la superficie de la parte metálica es

presumiblemente tenorita, mineral considerado como pátina estable en el cobre.

La parte vítrea de la pieza presentaba un proceso importante de desvitrificación, así como una pátina de arenas y tierras procedentes del yacimiento. Tras el tratamiento se pudo apreciar el color del vidrio original gracias a la acción del plasma. La pátina de arena se eliminó fácilmente.

Después del tratamiento con plasma de hidrógeno no se han detectado visualmente indicios de hidroxiclорuros de cobre, ni tampoco se han reactivado estos focos de corrosión durante los 8 meses posteriores al tratamiento con plasma (ningún tratamiento de inhibición o pasivación se ha realizado sobre la pieza durante este tiempo).



Figura 168. Colgante de pasta vítrea y bronce. Es notable la recuperación de la forma original.

8.6.2 Intervención de un clavo de hierro

El clavo escogido para el tratamiento con plasma de hidrógeno presentaba un alto grado de corrosión. Su inspección visual bajo lupa de aumentos reveló una capa externa de hidróxidos de hierro e inclusiones de tierras (aluminosilicatos) y granos de cuarzo (óxido de silicio), así como la presencia

de cloruros de hierro. También eran apreciables varias grietas en la superficie, típicas de hierros arqueológicos muy afectados por la corrosión expansiva.

Tras varias sesiones en el plasma las capas de corrosión se desprendieron del clavo como láminas compactas. La superficie que quedó al descubierto no correspondía a la superficie original. Muy posiblemente el plasma no solo afectó a la superficie de corrosión de la pieza, sino que, al ser un gas, se introdujo por las grietas de la capa erosionando y destruyendo tanto pátina como corrosión deformante. Al no tener consistencia mecánica no soportó el propio peso del paquete de corrosión provocando su desprendimiento. En la figura 7 se puede comparar el estado del clavo tratado, visible en la parte superior, con un clavo sin tratar (parte inferior) de aspecto muy parecido al estado original del clavo tratado.



Figura 169. En la parte superior un clavo después del tratamiento, en la parte inferior un clavo del mismo lote sin tratar.

8.6.3 Intervención de un Maravedí

Esta moneda de dos maravedíes presentaba un estado de corrosión con una gran capa de tierras e inclusiones que ocultaban su cuño. El tratamiento con plasma y su posterior cepillado reveló el relieve de ambas caras, pudiendo identificarse su origen. Una capa de corrosión de cuprita y malaquita quedó al descubierto, viéndose en ciertos puntos que debajo de esta capa existe otra de tenorita. El tratamiento de esta moneda podría alargarse en algunas sesiones más. En la figura 167 se muestra uno de los numerosos focos de cloruros (nantokita o paratacamita), que afloraron después de una sesión de plasma. Se puede ver como el hidroxicloruro de cobre se exuda, sale de la pieza en forma de una sal de aspecto ceroso.

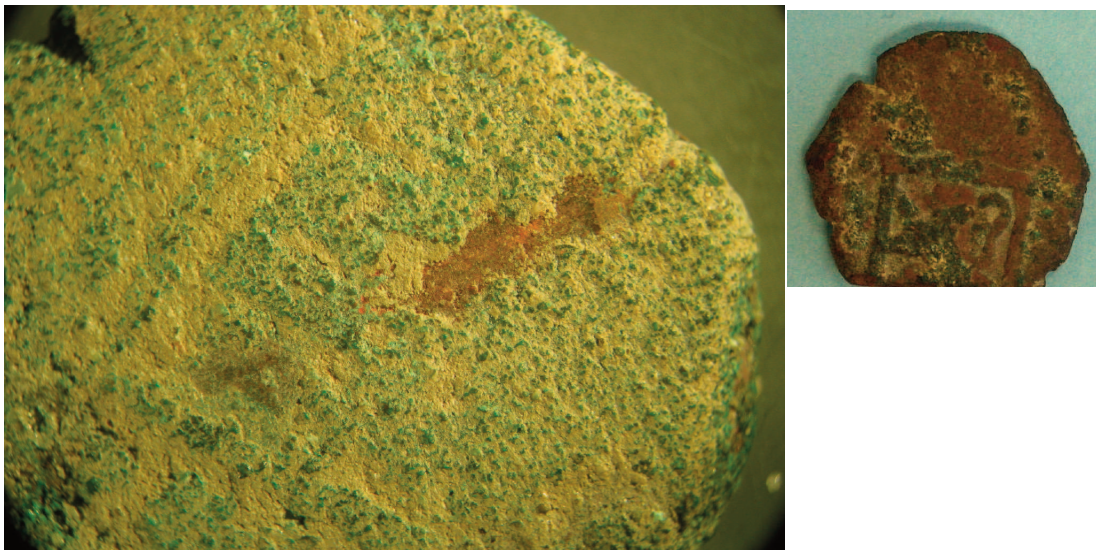


Figura 170. Maravedí. En la parte de la izquierda se muestra la imagen antes de la intervención y en la parte de la derecha después de la intervención.

8.6.4 Tratamientos en sobredorados

Con la experiencia obtenida hasta el momento, se ha desaconsejado intervenir los objetos de Calatrava la Vieja con el horno de plasma. Ya que el dorado, que se quiere preservar está sustentado por una capa de cloruros. Se desprende de los ensayos sobre objetos de Patrimonio Arqueológico que:

- El plasma es capaz de penetrar por fisuras actuar en sustratos más internos de la corrosión. Es en definitiva un gas que actúa sobre óxidos sin discriminar entre ellos.

- El plasma es capaz de reaccionar con los hidroxiclорuros, evolucionando hacia ácido clorhídrico, en definitiva “activándolos” promoviendo su salida hacia la superficie. De ahí su carácter declorurador, aconsejado para intervenciones en objetos que preserven núcleo metálico.

Se desprende del análisis de corrosión de los objetos de Calatrava que:

- El dorado está sustentado por una zona de hidroxiclорuros, ya que resultó ser la zona anódica durante sus estadios de corrosión.

- La activación y decloruración de esta capa de hidroxiclорuros conlleva la subsiguiente pérdida de dorado, como se comprobó al utilizar agentes químicos líquidos declorurantes como el AMT.

- Algunos objetos de Calatrava la Vieja están muy afectados por la corrosión

y no conservan núcleo metálico.

Por tanto la utilización del plasma puede llevar a la pérdida masiva del dorado y se desaconseja este tratamiento.



CAPÍTULO 9. CONCLUSIONES

Tras 50 meses de realización de este trabajo se pueden obtener las siguientes conclusiones.

En el primer bloque dedicado a la arqueometría se ha estudiado un lote de objetos dorados procedentes del yacimiento arqueológico de Calatrava la Vieja con una cronología que abarca la ocupación de la ciudad entre los siglos X - XIV. Destacan dos etapas, la primera, islámica y otra posterior de ocupación cristiana. Todos los dorados de ambos periodos fueron realizados con una técnica de manufactura de dorado al mercurio. El análisis cuantitativo de oro y mercurio realizado por EDAX/SEM permitió obtener un índice Au:Hg que pone de manifiesto un cambio paulatino en la composición durante la cronología de ocupación del yacimiento. En la etapa islámica los dorados poseen valores de índice Au:Hg más bajo respecto a la etapa de ocupación cristiana, en la que poseen un valor mayor y por tanto menos cantidad de mercurio. Este cambio puede deberse a un cambio de gusto estético ya que el color de la aleación está relacionada con la composición. La similitud de la tendencia del índice Au:Hg con objetos de otros yacimientos y distintas cronologías medievales sugiere que este cambio en la tecnología puede ser una práctica que vaya más allá del yacimiento de Calatrava la Vieja.

Se ha comprendido la idiosincrasia de la corrosión en objetos con

recubrimiento de oro, que en sus primeros estadios forma una zona anódica en la interfase Au-Cu donde, en entornos con cloruros, se desarrollará una zona masiva de éstos. Esta zona de cloruros sustentará la lámina de oro. Este hecho es un problema muy grave para la restauración de estos objetos.

Se han encontrado impurezas de Sb-Pb en la mayoría de los objetos de cobre estudiados de Calatrava la Vieja. Este tipo de impurezas no es común en la Península y el único análisis de un objeto que posee impurezas similares es un feluse (moneda islámica) del siglo X encontrado en Toledo. Esto, junto con el descubrimiento de que los vidriados azules de Calatrava la Vieja poseen cobalto, componente poco común en la Península, sugiere fuertemente la importación de materiales valiosos (cobre, vidriado, oro) de otros lugares de fuera de la península durante la ocupación de Calatrava la Vieja.

El estudio de los dorados de origen arqueológico, junto con las fuentes escritas de épocas tanto islámicas como cristianas, ha permitido realizar réplicas de esta técnica de dorado en el laboratorio. Se ha comprendido la formación de este recubrimiento cuya formación se compone de un aglomerado de partículas de oro alfa, solución sólida que acepta hasta un 25% en peso de mercurio y que por frotación pueden coalescer para formar una lámina. Ésta presenta faltas de coalescencia en forma de huecos angulares, cuya morfología se ha constatado como única de los recubrimientos realizados por la técnica de dorado al fuego con mercurio. Los experimentos realizados han constatado que se pueden realizar estos

recubrimientos en tiempos cortos (del orden de minutos) a una temperatura entre 300 y 400°. La evidencia encontrada en único objeto arqueológico metalografiado que no se encontraba afectado por la corrosión puntualmente, nos permitió inspeccionar la interfase oro mercurio, que sugiere que se produjo una difusión del oro hacia el cobre durante su manufactura. Este hecho aislado sugiere temperaturas más altas que las utilizadas en las replicas.

El segundo bloque está dedicado a la instrumentación al servicio del analista de materiales arqueológicos.

Se ha desarrollado e implementado una instrumentación portátil de fluorescencia de rayos X capaz de ser llevada al campo. Se diseñó un armazón capaz de conservar la geometría necesaria de la fuente-muestra-detector con dos láseres que permiten medir la distancia fuente-muestra de forma fija y por tanto asegurar la repetibilidad. El armazón se diseñó para que fuera versátil con movimiento según dos ejes. Esto permite acercar el detector a la muestra para obtener mejor eficiencia en la señal. Un movimiento en otro eje permite aproximar el detector a un objeto con geometría complicada, como pudiera ser una estatua.

Se han caracterizado las líneas de emisión que obtiene el instrumento portátil para los principales metales arqueológicos, permitiendo la identificación rápida de latones arqueológicos y de dorados al mercurio. Además se propone

un modelo para la medición de espesores de oro en objetos arqueológicos de forma rápida, información que será de utilidad para el restaurador a la hora de tomar decisiones sobre la intervención de las piezas.

Se ha implementado una instrumentación de análisis LIBS. Con la geometría láser-muestra-detector adecuada se han realizado estudios sobre la sincronización de retardo y el tiempo de ventana espectral necesarios para obtener la mejor relación señal/ruido durante la relajación de las líneas atómicas, evitando que el plasma formado sature la señal. Estos estudios demostraron que las condiciones idóneas son 3,5 μ s de retardo con un tiempo de ventana espectral de 500 μ s.

Con estas condiciones encontradas y debido a que esta técnica es bastante reciente y no posee bancos de base de datos estandarizados accesibles, se han caracterizados las líneas atómicas necesarias para discernir los elementos metálicos relevantes en materiales arqueológicos, haciéndose un estudio más extenso para el oro y el cobre.

El bloque III está destinado a la conservación en general y en concreto a los problemas sobre dorados arqueológicos.

Se ha realizado una revisión de las metodologías generales de actuación durante la intervención de un objeto metálico de Patrimonio Cultural, deteniéndose en la comprensión de la función de inhibidores y decolorantes

como el BTA y el AMT. Se ofrece la metodología de intervención sobre gran parte del lote restaurado de los dorados de Calatrava la Vieja, resultando ser más ideónea la limpieza manual tradicional. Ya que la lámina dorada se sustenta sobre una zona masiva de hidroxiclорuros de cobre, se desaconseja cualquier tratamiento de activación o decloruración sobre los dorados de Calatrava la Vieja, en especial el uso del AMT (aminomercaptotididazol).

Se ha realizado un estudio del uso del láser como herramienta de limpieza en conservación con el fin de acercar y aportar ideas intuitivas en la interacción láser-materia sobre corrosión de objetos arqueológicos, para que el restaurador pueda tomar decisiones de cómo modificar los parámetros del láser durante la intervención. Para esto se pormenoriza la actuación sobre distintos tipos de materiales (cerámica, hueso, hierro, aleaciones base cobre, dorados). Los mejores resultados fueron obtenidos sobre objetos de hierro, donde se comprobó que el láser induce la transformación hacia estructuras tipo espinelas. El carácter pasivante de la estructura espinela hace de esta técnica una buena elección. Además se ha conseguido con gran éxito tratar objetos con decoración de plata sobre una pátina de magnetita. El uso del láser sobre dorados arqueológicos ha proporcionado resultados con un grado de éxito variable. Cuando el dorado se sustenta sobre una capa de hidroxiclорuros, éstos no son capaces de disipar la energía térmica y pueden producir daños e incluso ablacionar la lámina dorada. Por lo tanto se aconseja su uso sobre dorados no afectados por hidroxiclорuros y se desaconseja cuando el espesor del dorado es pequeño y posee una gran cantidad de

cloruros.

Se ha desarrollado e implementado un prototipo de horno de plasma. Primero se comprendió el mecanismo de limpieza de un plasma de hidrógeno sobre distintos tipos de materiales arqueológicos como pasta vítrea, bronce y hierro. Se ha comprobado la activación de los cloruros durante el tratamiento de plasma, aconsejándose su uso en objetos de bronce que no estén muy afectados por los mismos, ya que una vez activados se puede combinar con tratamientos de decloruración tradicional por inmersión en agua reduciendo el tiempo de inmersión. Se desaconseja el uso del plasma sobre objetos de hierro muy afectados por la corrosión, ya que al ser un gas, penetra a través de la corrosión del hierro, que poseen fisuras y grietas, pudiendo dañar la pátina que se quiere preservar. También se desaconseja su uso en los dorados de Calatrava la Vieja ya que la activación de los cloruros posiblemente produzca pérdidas de la lámina dorada.



BIBLIOGRAFÍA

- 1: I. Montero, M. García, E. López-Romero. Arqueometría cambios y tendencias actuales. *Trabajos de Prehistoria* 64 (2007) 23-40.
- 2: A. M. Pollard, C. Heron 1996. *Archaeological Chemistry*, Ed. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1996, pp. 75.
- 3: S. G. Rees-Jones. Early Experiments in pigments analysis. *Studies in Conservation* 35, 2 (1990) 93-101.
- 4: J. T. Smith 1807. *Antiquities of Westminster*, London, 1807, 20-80.
- 5: J. Chaptal. Sur Quelques couleurs trouvées á Pompeia. *Annales de Chimie*, 70 (1809) 22-31.
- 6: Sir H. Davy. Some experiments and observation on the colours used in painting by Ancients. *Philosophical Transactions of the Royal Society* 105 (1815) 97-124.
- 7: D. Clément. Memoire sur l'outremer. *Annales de Chimie* 57 (1806) 317-326.
- 8: R. F. Tylecote. *Early history of metallurgy in Europe*, Ed. Longman archaeology series, London , New York, 1987, pp. 35-90.
- 9: R. F: Tylecote. *A history of metallurgy*. Ed. The Metals Society, London, 1976, pp20-102.
- 10: W. A. Oddy. Assaying in antiquity. *Gold Bulletin* 16 (1983) 52-59.
- 11: W. A. Oddy. Gold in the Southern African Iron Age. *Gold Bulletin* 17 (1984) 70-78.

- 12: W. A. Oddy. Gildings of metal in the Old World. En *Metal plating and patination*, S. La Niece, P. Craddock (eds), Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, Inglaterra, 1993, pp 171-181.
- 13: W. A. Oddy. A History of gilding with particular reference to statuary. En *Gilded Metals, History, Technology and Conservation*, T. Drayman-Weisser (Ed), Archaeotype publications, Londres, Inglaterra, 2000, pp 1-20.
- 14: G. Demortier. Ion beam studies of archaeological gold jewellery items. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 113 (1996) 347-353.
- 15: M. Filomena, T. Calligaro. Gold Traces to trace gold. *Journal of Archaeological Science* 31 (2004) 1199-1208.
- 16: W. A. Oddy. Gilding through the ages. *Gold bulletin* 14 (1981) 75-79.
- 17: A. Perea, I. Montero, P. C. Gutiérrez, A. Climent. Origen y trayectoria de una técnica esquivada: el dorado sobre metal. *Trabajos de Prehistoria* 65 (2008) 117-130.
- 18: A. Durán, J. L. Pérez-Rodríguez, M. C. Jiménez de Haro, L. K. Herrera, A. Justo. Degradation of gold and false golds used as gildings in the cultural heritage of Andalucía, Spain. *Journal of Cultural Heritage* 9 (2008) 184-188.
- 19: S. F. Moran. The gilding of ancient bronze statue in Japan. *Atribus Asiae* 31 (1969) 55-65.
- 20: A. Lluveras, S. Boulard, J. Roqué, M. Cotte, P. Girardès, M. Vendrell-Saz. Weathering of gilding decorations investigated by SR: development and distribution of calcium oxalates in the case of Sant Benet de Bages (Barcelona, Spain). *Applied Physics A* 90 (2008) 23-33.

- 21: P. S. Griffin. The selective use of gilding on Egyptian polychromed bronzes. En *Metal plating and patination*, S. La Niece, P. Craddock (eds), Butterworth-Heinemann, Ltd. Oxford, 2000, pp. 49-72
- 22: M. A. Fedrigo, M. Favaro, P. Traldi. Applications of mass spectrometry in cultural heritage: identification of ligands employed for mordant gilding. *Rapid communication in Mass Spectrometry* 14 (2000) 2203-2209.
- 23: T. G. H. James. Gold Technology in ancient Egypt, mastery of metal working methods. *Gold Bulletin* 1 (1972) 38-42.
- 24: D. K. Strahan, C. A. Maines. Lacquers as an adhesive for gilding on copper alloy sculpture in southeast Asia. En *Metal plating and patination* S. La Niece, P. Craddock. (eds), Butterworth-Heinemann Ltd. Oxford, 2000, pp. 85-201.
- 25: A. Giumlia-Mair. On surface analysis and archaeometallurgy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 239 (2005) 35-43.
- 26: V. K. Gouda, Z. M. El-Bardie, M. Eldamaty. Survey of precious metal production in ancient Egypt. En *Strategies for saving our Cultural Heritage*, V. Argyropoulos, A. Hein, M. Abdel Harith (eds), Sotiropoulos A. E. Greece, 2007, pp. 15-22.
- 27: S. Siano, A. Casciani, A. Giusti, M. Matteini, R. Pini, S. Porciani, R. Salambeni. The Santi Quattro Coronati by Nanni di Banco cleaning of the gilding decorations. *Journal of Cultural Heritage* 4 (2003) 123-128.
- 28: M. Ferretti, S. Siano. The gilded bronze panels of the Porta del Paradiso by Lorenzo Ghiberti: non destructive analyses using X-ray fluorescence. *Applied Physics A* 90 (2008) 97-100.

- 29:** K. Anheuser, Ph. Doctor, *An investigation of amalgam gilding and silvering on metalwork*, Oxford University, Dpt of materials, 1996.
- 30:** G. María Ingo, G. Padeletti, T. de Caro, C. Riccucci, G. Guida, E. Angelini, S. Grassinni. Microchemical investigation of ancient silver and gold plated objects: coating techniques and degradation mechanisms. En *Strategies for saving our Cultural Heritage*, V. Argyropoulos, A. Hein, M. Abdel Harith (eds), Sotiropoulos A. E., Atenas, Grecia, 2007, pp. 79-13.
- 31:** P. Dandrige. A study of the gilding of silver in Byzantium. En *Metal plating and patination* S. La Niece, P. Craddock (eds). Butterworth-Heinemann Ltd. Oxford, Inglaterra, 2000, pp.124-142.
- 32:** O. Vittorio. Pliny the Elder on gilding, a new interpretation of his comments. *Gold Bulletin* 12 (1979) 35-39.
- 33:** B. Christman. Three gilded Tibetan vessels. En *Metal plating and patination*, S. La Niece, P. Craddock (eds) Butterworth-Heinemann Ltd. Oxford, Inglaterra, 2000, pp. 169-184.
- 34:** P. Jett, W. T. Chase. The gilding of metals in China. En *Metal plating and patination*, S. La Niece, P. Craddock (eds), Butterworth-Heinemann Ltd. Oxford, Inglaterra, 2000, pp.145-155.
- 35:** R. Murakami. Archaeological gilded metals excavated in Japan. En *Metal plating and patination*, S. La Niece, P. Craddock (eds), Butterworth-Heinemann Ltd. Oxford, Inglaterra, 2000, pp.157-184.

- 35: A. Giumlia-Mair. Medieval mercury production in the mining plant of Idrija. *Proc. 2nd International Conference archeometallurgy in Europe*, Aquileia-Grado, Italia, 2007, Associazione Italiana di Metallurgia (eds), AIM, Milán, Italia, 2009, pp. 68-78.
- 36: W. A. Oddy. *The horses of San Marco*, Ed. The British Academy, Venecia, Italia, 1979, pp.182-187.
- 37: G. M. Ingo, E. Angelini, T. de Caro, G. Bultrini. Combined use of surface and micro-analytical techniques for the study of ancient coins. *Applied Physics A Material Science & Processing*, 79 (2004) 171-176.
- 38: J. Barrio, J. Chamón, E. Catalán, P. C. Gutiérrez, M. Arroyo, A. I. Pardo, M. Martínez. Restauración de una hebilla dorada procedente de la ciudad de Qalat Rabah (Ciudad Real). En *Metalespaña '08*, Madrid, España, 2008, J. Barrio y E. Cano (eds), UAM, Madrid, España, 2008, pp. 226-231.
- 39: J. Barrio, J. Chamón, M. Arroyo, A. I. Pardo, M. Ferretti. Metallographic study of gold amalgams and gilding technology of Medieval Islamic gilded objects from the Iberian Peninsula. En *2nd International Conference archeometallurgy in Europe*, Aquileia-Grado, Italia, 2007, Associazione Italiana di Metallurgia (eds), AIM, Milán, Italia, 2009, pp. 17-21.
- 40: C. S. Smith J. G. Hawthorne. Mappa Clavicula, a little key to the world of medieval techniques. *Transact of the American Philosophical Society* 64, (1974) 1-128.
- 41: J. W. Allan. *Persian metal technology 700-1300. Oriental monographs II*. Ed. Anchor press Ltd, Oxford, England, 1979, pp. 3-45.

- 42: J. Bayley, V. Fell. Making gold-mercury amalgam: the evidence from Southampton, England. En *2nd International Conference archeometallurgy in Europe*, Aquileia-Grado, Italia, 2007, Associazione Italiana di Metallurgia (eds), AIM, Milán, Italia, 2009, pp. 34-39.
- 43: A. Perea, A. Climent-Fort, M. Fernández-Jiménez, O. Enguita, P. C. Gutiérrez, S. Calusi, A. Migliori, I. Montero. The visigothic treasure of *Torredonjimeno (Jaén, Spain): A study with IBA techniques*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 249 (2004) 638-641.
- 44: Z. Smit, J. Istenic, T. Knific. Plating of archaeological metallic objects, studies by differential PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266 (2008) 2329-2333.
- 45: M. D. Ynsa, J. Chamón, P. C. Gutiérrez, I. Gomez-Morilla, O. Enguita, A. I. Pardo, M. Arroyo, J. Barrio, M. Ferretti, A. Climent-Font. Study of ancient Islamic gilded pieces combining PIXE-RBS on external microprobe with SEM images. *Applied Physics A, materials sciences and processing* 93 (2008) 235-241.
- 46: K. Anheuser. The Practice and characterization of historic fire gilding techniques. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 11 (1997) 58-62.
- 47: P. Northover, K. Anheuser 2000 Gilding in Britain: Celtic, Roman and Saxon. En *Metal plating and patination*, S. La Niece, P. Craddock (eds), Butterworth-Heinemann Ltd. Oxford, Inglaterra, 2000, pp.109-122.
- 48: P. Hadsun. The tin-mercury mirror: Its manufacturing technique and deterioration processes. *Studies in Conservation* 38 (1993) 3-16.

- 49: A. Kossolapov, J. Twilley. Evidence for ancient amalgam tinning. *Studies in Conservation* 39 (1994) 257-264.
- 50: D. A. Scott. A review of gilding techniques in ancient South America En *Metal plating and patination*, S. La Niece, P. Craddock (eds), Butterworth-Heinemann Ltd. Oxford, Inglaterra, 2000, pp. 203-222.
- 51: A. Scott. Depletion gilding and surface treatment of gold alloys from the Nariño area of ancient Colombia. *Journal of the Historical Society* 17 (1983) 99-115.
- 52: E. Andrade, G. Murillo, R. Policroniades, L. Acosta, E. P. Zavala, M. F. Rocha, S. A. Centeno. IBA analysis of some pre-Columbian gilded-copper samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 240 (2005) 570-575.
- 53: J. L. Rubalcaba-Sil, G. Dermotier Scanning RBS-PIXE study of ancient artefacts from South America using a microbeam. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 130 (1997) 297-302.
- 54: G. Demortier, J. L. Rubalcaba-Sil. Quantitative ion beam analysis of complex gold-based artefacts. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 239 (2005) 1-15.
- 55: W. Bray. Techniques of gilding and surface-enrichment in pre-Hispanic American metallurgy. En *Metal plating and patination*, S. La Niece, P. Craddock (eds), Butterworth-Heinemann Ltd. Oxford, Inglaterra, 1993, pp.182-193.
- 57: R. K. Dube. Gold powder: Its preparation and application as described in ancient Sanskrit texts. *Gold Bulletin* 24 (1991) 95-102.

- 58:** Z. Huaizhi, N. Yuantao Techniques used for the preparation and application of gold powder in ancient China. *Gold Bulletin* 33 (2000)103-105.
- 59:** A. Scrivani. An overview of historical surface treatments processes, their application today and their future developments: the case of gold plating. En *2nd International Conference archeometallurgy in Europe*, Aquileia-Grado, Italia, 2007, Associazione Italiana di Metallurgia (eds), AIM, Milán, Italia, 2009, pp. 237-242.
- 60:** L. B. Hunt. The Mystery of the galvanic goblet. *The Burlington Magazine* 126 (1984) 347-349.
- 61:** G. Eggert. On the origin of a gilding method of the Baghdad silversmiths. *Gold Bulletin* 28 (1995) 12-16.
- 62:** V. Deram, S. Turrel, E. Darque-Ceretti, M. Aucouturier Study of “liquid gold” coatings: Thermal decomposition and formation of metallic thin films. *Thin Solid Films* 515 (2006) 254-299.
- 63:** A. R. Williams. The gilding of Armour medieval and renaissance techniques. *Historical Metallurgy* 25 (1991) 115-117.
- 64:** M. Merrifield. *Original treatises on the arts of painting. Original text with English translation*. Ed. Dover Publication Inc., New York, E.E.U.U.1967, 2 vol, pp. 173-225.
- 65:** M. Eliade. *El chamanismo y las técnicas arcaicas del éxtasis*. Ed. Fondo de cultura económica, Madrid, España, 2001, pp. 154-208.
- 66:** M. Eliade. *Herreros y alquimistas*. Ed. Alianza Editorial, Madrid, España, 2001, pp. 53-60.

- 67: S. Esteban. Historia de la alquimia I: la alquimia griega. *Anales de Química* 102 (2006) 60-67.
- 68: E. Paparazzo. How old is surface science?. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 134 (2004) 9-24.
- 69: M. Martínón-Torres. Los orígenes alquímicos de la química moderna: una perspectiva arqueológica. *Anales de Química* 104 (2008) 310-317.
- 70: J. Barrio. Islamic gilding technology: written sources and scientific analyses. En *Art Technology Sources and Methods*, Madrid, España, 2008, S. Kroustallies, J. H. Townsend, E. Cenalmor, A. Stijnman, M. San Andrés (eds). Archetype Publications, Londres, Inglaterra, 2008, pp.119-126.
- 71: G. B. Kauffman. The role of gold in alchemy. Part I. *Gold Bulletin* 18 (1985) 31-44.
- 72: G. B. Kauffman. The role of gold in alchemy. Part II. *Gold Bulletin* 18 (1985) 69-88.
- 73: G. B. Kauffman. The role of gold in alchemy. Part III. *Gold Bulletin* 18 (1985) 109-119.
- 74: R. Sherr, K. T. Bainbridge, N. H. Anderson. Transmutation of mercury by fast neutrons. *Physics Review* 60 (1941) 473-479.
- 75: M. Eliade. *The forge and the crucible*. Ed. Rider and Co. Londres, Inglaterra, 1962, pp.127.
- 76: J. M. Needham. *Science and Civilization in China: History of scientific thought*. Vol 2. Ed. Cambridge University Press, Londres, Inglaterra, 1974, pp. 285.

- 77:** F. E. Treloar. The use of mercury in metal ritual objects as a symbol of Siva. *Artibus Asiae* 34 (1972) 232-240.
- 78:** M. Retuerce. La Meseta islámica como tierra de frontera. En *Alarcos 1195 El fiel de la balanza*, J. Zozaya (ed), Junta comunidades de Castilla la Mancha, Toledo, España, 1995, pp. 81-98.
- 79:** E. Rodríguez-Picavea. Caballería y nobleza en la orden de Calatrava en Castilla, 1350-1450. *Anuario de Estudios Medievales* 372 (2007) 711-739.
- 80:** E. Bravo. *Análogos arqueológicos para almacenamiento arqueológico profundo (AGP) de residuos nucleares de alta actividad (RAA): Aceros al carbono*, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 2005.
- 81:** A. J. Criado, L. García, J. Chamón. La geoquímica de los suelos de enterramiento y la corrosión de piezas arqueológicas. En *Metalespaña '08*, Madrid, España, 2008, J. Barrio y E. Cano (eds), UAM, Madrid, España, 2008, pp. 68-73.
- 82:** D. A. Scott. Compounds in metals and colorants: Oxides and hydroxides. *Studies in Conservation* 42 (1997) 93-100.
- 83:** D. Gutscher, B. Mühlethaler, A. Portmann, A. Reller. Conversion of azurite into tenorite. *Studies in Conservation* 34 (1989) 117-122.
- 84:** D. A. Scott. *Copper and Bronze in Art corrosion, colorants, conservation*, Ed The Getty Conservation Institute, Los Ángeles, E.E.U.U., 2002, pp. 79-210.
- 85:** M. C. Squarzialupi, G. P. Bernardini, V. Faso, A. Atrei, G. Rovida. Characterization by XPS of the corrosion patina formed on bronze surfaces. *Journal of Cultural Heritage* 3 (2002) 199-204.

- 86:** N. Hjelm-Hansen. Cleaning and stabilization of Sulphide-Corroded Bronzes. *Studies in Conservation* 29 (1984) 17-20.
- 87:** Th. Rehren, E. Pernicka. Coins, artefacts and isotopes - Archaeometallurgy and archaeometry. *Archaeometry* 50 (2006) 232-248.
- 88:** Z. A. Stos-Gale, N. H. Gale. Metal provenancing using isotopes and the Oxford archaeological lead isotope database (OXALID). *Archaeological and Anthropological Sciences* 1 (2009) 195-213.
- 89:** L. Robbiola, I. Queixalos, L. P. Hurtel, M. Pernot, C. Volfovsky. Etude de la corrosion de bronzes archéologiques du Fort-Harrouard: altération externe et mécanisme d'altération stratifiée. *Studies in Conservation* 33 (1988) 205-215.
- 90:** A. Paulin, S. Spaic, A. Zalar, N. Trampuz-Orel. Metallographic analysis of 3000 year old Kanalski Vrh hoard pendant. *Material Characterization* 51 (2003) 205-218.
- 91:** H. Bakhshandehfard, M. Mortazavy. Study on tin coating in copper objects belongs to Islamic periods in Iran. En *17th International Meeting on Heritage Conservation*, Castellón, España, 2008, P. Roig, J. C. Bernal, M^a T. Moltó, E. Nebot (eds), Fundación de la Comunidad Valenciana, Valencia, España, 2008, pp. 513-518.
- 92:** J. Barrio, J. Chamón, E. Catalán, A. Fuentes. Restauración, conservación y examen de una mano de bronce procedente de una escultura de la ciudad romana de Valeria, (Cuenca). En *Metalespaña '08*, Madrid, España, 2008, J. Barrio y E. Cano (eds), UAM, Madrid, España, 2008, pp. 161-166.

- 93:** W. Von Geilmann, K. Meisser. Röntgenographische Untersuchungen Methoden in der Vorgeschichtsforschung: Libethenite, ein Mineral der Patinabildung. *Nachrichtenblatt für Deutsche Vorzeit* 18 (1942) 208-212.
- 94:** M. Fabrizi, H. Ganiaris, S. Tarling, D. A. Scott. The occurrence of Sampleite, a complex copper phosphate, as a corrosion product on copper alloy objects from Memphis Egypt. *Studies in Conservation* 34 (1989) 45-51.
- 95:** D. Thickett, M. Odlyha. Note on the identification of unusual pale blue corrosion product for Egyptian copper alloy artefacts. *Studies in Conservation* 45 (2000) 63-67.
- 96:** A. G. Nord, K. Lindhal, K. Tronner. A note on Spionkopite as a corrosion product on a marine copper find. *Studies in Conservation* 38 (1993) 133-135.
- 97:** M. N. Kuperman, H. E. Troiani. Pore formation during dezincification of Zn-based alloys. *Applied Surface Science* 148 (1999) 56-63.
- 98:** R. Karapagavalli, R. Balasubramaniam. Development of novel brasses to resist dezincification. *Corrosion Science* 49 (2007) 963-979.
- 99:** H. E. Troiani, M. Ahlers. The formation of an intermediate structure during the dezincification of β Cu-Zn alloys and its relevance for the martensitic transformation. *Materials Science & Engineering* 273 (1999) 200-203.
- 100:** A. Durán, J. L. Pérez-Rodríguez, L. K. Herrera, M. C. Jiménez-de-Haro, M. D. Robador, A. Justo, J. M. Blanes, J. C. Pérez-Ferrer. Copper alloys deterioration due to anthropogenic action. *Revista de Metallurgia* 44 (2008) 85-91.
- 101:** S. Zhang. An unusual corrosion product, pyromorphite, from a bronze: A technical note. *Studies in Conservation* 47 (2002) 76-79.

- 102:** E. Figueiredo, P. Valério, M. F. Araújo, J. C. Senna-Martinez. Micro-EDXRF surface analyses of a bronze spear head: Lead content in metal corrosion layers. *Nuclear instruments & Methods in Physics Research A* 580 (2007) 725-727.
- 103:** E. Figueiredo, M. f. Araújo, R. J. C. Silva, J. C. Senna-Martínez. Corrosion of bronze alloy with some lead content: implication in the archaeometallurgical study of Late Bronze Age metal artefacts from Fraga dos Corvos (north Portugal). En *Metal 07*, Vol I, Amsterdam. Holanda, 2007, C. Degriigny (ed), ICOM-CC, Amsterdam, Holanda, 2007, pp. 61-66.
- 104:** S. La Niece, F. Shearman, J. Taylor, A. Simpson. Polychromy and Egyptian Bronze: New evidence for artificial coloration. *Studies in Conservation* 47 (2002) 95-108.
- 105:** D. Lafuente. La policromía de las esculturas en bronce. Estado de la cuestión. En *Metalespaña '08*, Madrid, España, 2008, J. Barrio y E. Cano (eds), UAM, Madrid, España, 2008, pp.186-196.
- 106:** A. S. Melikian-Chirvani. The white bronzes of early islamic Iran. *Metropolitan Museum Journal* 9 (1974) 123-151.
- 107:** F. Garbassi, E. Mello. Surface spectroscopic studies on patinas of ancient metal objects. *Studies in Conservation* 29 (1984)172-180.
- 108:** L. Selwyn. Corrosion chemistry of gilded silver and copper. En *Metal plating and patination*, S. La Niece, P. Craddock (eds), Butterworth-Heinemann Ltd. Oxford, Inglaterra, 2000, pp. 21-48.

109: J. Barrio, L. Campanella, M. Ferretti, A. I. Pardo, M. Retuerce. Objects from the ancient site of Qalat Rabah (Calatrava la Vieja): a case study on the characterization of Islamic gilded bronzes from Spain. En *Metal 04*, Canberra, Australia, 2004, J. Ashton, D. Halam (eds), National museum of Australia, Canberra, Australia, 2004, pp. 173-184.

110: J. Barrio, J. Chamón, M. Ferretti, M. Arroyo, A. I. Pardo, A. Climent, M^a D. Ynsa, C. Gutiérrez. Study of the conservation problems of the archaeological gilded metals from the Islamic site of Qalat Rabah. En *Metal 07*, Vol I, Amsterdam. Holanda, 2007, C. Degriigny (ed), ICOM-CC, Amsterdam, Holanda, 2007, pp. 10-16.

111: J. Barrio, J. Chamón, M. Arroyo, A. I. Pardo, E. Catalán. La conservación y restauración de los metales arqueológicos: propuestas metodológicas y arqueometría. En *VII Congreso ibérico de arqueometría*, Madrid, España, 2007, S. Rovira, M. García-Heras, M. Gener, I. Montero (Eds), CSIC/Quadro, Madrid, España, 2009, pp. 566-592.

112: A. Zucchiatti, L. Canonica, P. Pratti, A. Cagnana, S. Roascio, A. Climent Font. PIXE analyses of V-XVI century glasses from archaeological site of San Martino di Ovaro (Italy). *Journal of Cultural Heritage* 8 (2007) 307-314.

113: I. Montero. De época romana al siglo XIX: Análisis elemental de monedas recuperadas en las excavaciones del Cristo de la Cruz (Toledo). En *Congreso Mezquitas en Toledo a la luz de los nuevos descubrimientos*, Toledo, España, 2009, en prensa.

114: H. Okamoto, T. B. Massalski. *ASM International Handbook Vol III: Alloy Phase Diagram*. Ed. ASM Handbook, E.E.U.U., 1992, pp. 382-383.

- 115: P. M. Hansen. *Metallurgy and metallurgical engineering series: Constitution of binary alloys*. Series 2 ed. Ed. McGraw Hill. New York, E.E.U.U. 1958, pp. 578-850.
- 116: S. Hossein Nasr. *An introduction to Islamic cosmological doctrines, concepts of nature and methods used for its study by the Ikhwän al-Safä, al-Burini and Ibn Sinä*. Ed. Thames and Hudson, Londre, Inglaterra, 1978, pp. 215-270.
- 117: G. Fehérvári, R. Pinder-Wilson. *Islamic metalwork of the eighth to the fifteenth century in the Keir Collection*. Ed. Faber and Faber limited, Londres, Inglaterra, 1976, pp. 60-143.
- 118: J. G. Hawthorne, C. S. Smith. *The treatise of Theofilus. Translated from the Medieval latin with introduction and notes*. University of Chicago Press, Chicago, E.E.U.U. 1963, pp.78-85.
- 119: J. C. Martín. El corpus hagiográfico latino en torno a la figura de Isidoro de Sevilla en la hispania tardoantigua y medieval (SS. VII-XIII). *Veleia* 22 (2005) 187-222.
- 120: D. Buckton. Enamelling on gold. *Gold Bulletin* 15 (1982) 101-109.
- 121: S. Rovira, I. Montero, S. Consuegra. *Las primeras etapas metalúrgicas en la Península Ibérica. Análisis de Materiales Vol I*. Ed. Fundación José Ortega y Gaset, Madrid, España, 1997, pp10-409.

- 122:** C. Roldán, S. Murcia-Mascarós, J. Ferrero, V. Villaverde, R. Martínez, P. M. Guillem, E. López. Análisis “in situ” de pinturas rupestres levantinas mediante EDXRF. En *Avances de arqueometría 2005: actas del VI Congreso Ibérico de Arqueometría*, Girona, España, 2005, J. Molera, J. Farjas, P. Roura, T. Pradell (eds), Universitat de Girona, Barcelona, España, pp. 203-210.
- 123:** M. Ferretti. Fluorescence from the collimator in Si-PIN and Si-drift detectors: problems and solutions for the XRF analysis of archaeological and historical materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 276 (2004) 453-460.
- 124:** P. Leutenegger, A. Longoni, C. Fiorini, L. Strüder, J. Kemmer, P. Lechner, S. Sciuti, R. Cesareo. Works of art investigation with silicon drift detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 439 (2000) 458-470.
- 125:** V. R. Reddy, A. Gupta, T. G. Reddy, P. Y. Reddy, K. R. Reddy. Correlation techniques for the improvement of signal-to-noise ratio in measurements with stochastic processes. *Nuclear instruments and Methods in Physics Research A* 201 (2003) 559-575.
- 126:** Ch. Zarkadas, A. G. Karydas. A portable semi-micro-X-ray fluorescence spectrometer for archaeometrical studies. *Spectrochimica Acta B* 59 (2004) 1611-1618.
- 127:** F. Reilly. XRF Measurements of gold plating thickness. *Metal Finishing* 93 (1995) 33-35.

- 128:** A. Brysbaert, K. Melessanaki, D. Anglos. Pigment analysis in Bronze Age Aegean and Eastern Mediterranean painted plaster by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Journal of Archaeological Science* 33 (2006) 1095-1104.
- 129:** K. Melessanaki, M. Mateo, S. C. Ferrence, P. P. Betancourt, D. Anglos. The application of LIBS for the analysis of archaeological ceramic and metal artifacts. *Applied Surface Science* 197 (2002) 156-163.
- 130:** A. J. López, G. Nicolás, M. P. Mateo, V. Piñónn, M. J. Tobar, A. Ramil. Compositional analysis of Hispanic Terra Sigillata by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta B* 60 (2005) 1149-1154.
- 131:** N. Carmona , M. Oujja, S. Gaspard, M. García-Heras, M.A. Villega, M. Castillejo. Lead determination in glasses by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta B* 62 (2007) 94-100.
- 132:** V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, V. Spizzicchino Recognition of archeological materials underwater by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta B* 60 (2005) 1014-1024.
- 133:** A. de Giacomo, M. Dell’Aglio, O. De Pascale, R. Gaudiuso, A. Santagata, R. Teghil. Laser induced breakdown spectroscopy methodology for the analysis of copper-based-alloys used in ancient artworks. *Spectrochimica Acta part B* 63 (2008) 585-590.
- 134:** F. J. Fortes, M. Cortés, M. D. Simón, L. M. Cabalín, J. J. Laserna. Chronocultural sorting of archaeological bronze objects using laser-induced breakdown spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 554 (2005) 136-143.

- 135:** M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Giuffrida, M. Hidalgo, S. Legnaioli, L. Masotti, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, C. Vallebona, A. Zanini. Archaeometric analysis of ancient copper artefacts by laser induced breakdown spectrometry technique. *Microchimica Acta* 152 (2005) 105-111.
- 136:** A. Giakoumaki, K. Melessanki, D. Anglos Laser induced breakdown spectrometry (LIBS) in archaeological science- application and prospects. *Anal of Bioanalytical Chemistry* 387 (2007) 749-760.
- 137:** M. Ferretti, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, E. Console, P. Palaia. In situ study of the Porticello Bronzes by portable X-ray fluorescence and laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta B* 62 (2007) 1512-1518.
- 138:** S. Acquaviva, M. L. De Giorgi, C. Marini, R. Poso. Elemental analyses by laser induced breakdown spectroscopy as restoration test on a pieces of ordnance. *Journal of Cultural Heritage* 5 (2004) 365-369.
- 139:** S. Acquaviva, M. L. De Giorgi, C. Marini, R. Poso. A support of restoration intervention of the bust of St. Georgy the Armenian: Compositional investigations by laser induced breakdown spectroscopy. *Applied Surface Science* 248 (2005) 218-233.
- 140:** M. P. Mateo, G. Nicolas, V. Piñón, A. Yáñez. Improvements in depth-profiling of tic simples by laser-induced breakdown spectroscopy using linear correlation. *Surface and Interface Analysis* 38 (2006) 941-948.
- 141:** C. Brandi. *La Restauración teoría y aplicación práctica*. Ed. P. Roig, P. González. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España, 2008, pp. 10-90.

- 142: S. Rovira. Nuevas tecnologías aplicadas al estudio y conservación de Bienes Culturales. Estado de la cuestión en los museos españoles. *MARQ, arqueología y museos* 0 (2005) 39-46.
- 143: M. Berducou. *La conservation en archéologie. Méthodes et pratique de la conservation-restauration des vestiges archéologiques*. Ed. Masson, París, Francia, 1990, pp. 10-90.
- 144: W. Mourey. *La Conservation des antiquités métalliques. De la fouille au musée*. Ed. L.C.R.R.A. París, Francia, 1987, pp. 16-24.
- 145: B. R. Rodger. *The archaeologist's manual for conservation. A guide to non-toxic, minimal intervention artefact stabilization*. Ed. Kluwe Academic/Plenum Publishers, New York, E.E.U.U., 2004, 20-72.
- 146: M.C. Ganorkar. A novel method for conservation for copper based artefacts. *Studies in Conservation* (33) 97-101.
- 147: H. J. Plenderleith. *The conservation of antiquities and works of art*. Oxford University. Ed. Press, Londres, Inglaterra, 1956, pp. 62-83.
- 148: E. Cano, J. Barrio, D. M. Bastidas, S. Fajardo, J. M. Bastidas, J. Chamón, A. I. Pardo. Proyecto PROMET: Desarrollo de materiales y técnicas innovadoras para el estudio y protección del Patrimonio Metálico. En *Metalespaña '08*, Madrid, España, 2008, J. Barrio y E. Cano (eds), UAM, Madrid, España, 2008, pp. 74-80.
- 149: S. Mamas, T. Kryak, M. Kabasakaloglu, A. Koc. The effect of benzotriazole on brass corrosion. *Materials and Chemistry and Physics* 93 (2005) pp. 41-47.

- 150:** O. Blajiev, A. Hubin. Inhibition of copper corrosion in chloride solutions by amino-mercapto-thiadiazol and methyl-mercapto-thiadiazol: an impedance spectroscopy and a quantum-chemical investigation. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2762-2770.
- 151:** D. Zhang, L. Gao, G. Zhou. Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group. *Corrosion Science* 46 (2004) 3031-3040.
- 152:** I. Donald. Conservation of corroded copper alloys: A comparison of new and traditional methods for removing chlorides ions. *Studies in Conservation* 32 (1987) pp. 25-40.
- 153:** R. Faltermeier. Colour changes induced when treating copper and copper alloy archaeological artefacts with the corrosion inhibitors benzotriazole and amino-mercapto-thidiazole. *Scotish Society for Conservation & Restoration Journal* 9 (1998) pp.1-6.
- 154:** G. Delojo. Aspectos técnicos de la conservación y autenticación de arte y objetos de interés cultural. *Dyna* 6 (1997) 87-92.
- 155:** T. Antelo, A. Gabaldon. Algunos aspectos sobre la Radiografía y otras técnicas de análisis no destructivos aplicadas al estudio de los Bienes Culturales en el IPHE. *Dyna* 6 (1997) 121-125.
- 156:** J. Chamón, J. Barrio, M. Arroyo, A. I. Pardo, A. L. Ávila, A. Gabaldón, T. Antelo, M. Bueso. Inspección radiográfica de objetos dorados medievales de procedencia arqueológica. *Boletín informativo de la Asociación Española de Ensayos No Destructivos* 42 (2007) 8-16.

- 157:** J. F. Asmus. Light cleaning: Laser technology for surface preparation in the Arts. *Technological Conservation* 3 (1978) 14-18.
- 158:** J. Deblin, L. Yi, G. Min. Research with pulse laser to remove the rust on bronze. En *Proceedings of the EEC China workshop on preservation of cultural heritage*, Xian Shaanxi, P. R. China., 1991, pp. 102-109.
- 159:** A. Kears, C. Fishcer, K. G. Watkins, M. Glasmacher, WM. Steen, H. Keyrandish, A. Brown. Removal of copper oxide from copper surfaces using Q-switched Nd:YAG radiation at 1064nm, 532nm, 266nm. En *Proceedings of Europto 97*, SPIEE, Munich, Alemania, 1997, pp. 3097-3045.
- 160:** A. Kears, C. Fischer, K. G. Watkins. Laser removal of oxides from a copper substrate using Q-switched Nd:YAG radiation at 1064 nm 532 nm 266 nm. *Applied Surface Science* 127 (1998) 773-780.
- 161:** M. Cooper. *Laser cleaning in conservation, an introduction*. Ed. Butterworth-Heinemann, Oxford, Inglaterra, 1998, pp. 39-56.
- 162:** R. Pini, S. Siano, R. Salimbeni, M. Pasquinucci, M. Miccio. En *LACONA III*, Florencia, Italia, 1999, R. Salambeni, G. Bonsati (eds), Florencia, Italia, 2000, pp. 21-27.
- 163:** R. Pini, S. Siano, R. Salimbeni, M. Pasquinucci, M. Miccio. Tests of laser cleaning on archaeological metal artefacts. *Journal of Cultural Heritage* 1 (1999) 129-137.
- 164:** F. Landucci, R. Pini, S. Siano, R. Salimbeni, E. Pecchioni. Laser cleaning of fosil vertebrates: a preliminary report. *Journal of Cultural Heritage* 1 (2000) 263-267.

- 165:** S. Siano, F. Fabiani, R. Pini, R. Salimbeni, M. Giamello, G. Sabatini. Determination of damage thresholds to prevent side effects in laser cleaning of Pliocene sandstone of Siena. *Journal of Cultural Heritage* 1 (2000) 47-53.
- 166:** R. Salimbeni, R. Pini, S. Siano. Achievement of optimum laser cleaning in the restoration of artworks: expected improvements by on-line diagnostics. *Spectrochimica Acta part B* 56 (2001) 887-885.
- 167:** R. Salimbeni, R. Pini, S. Siano, P. M. Margheri, S. Modi, C. Checci. Progetto e realizzazione di un sistema laser per il restauro. En *Tecniche e sistemi laser per il restauro dei beni culturali*. Ed. Nardini, Florencia Italia, 2001, pp. 105-116.
- 168:** R. Salimbeni, R. Pini, S. Siano. A variable pulse width Nd:YAG laser for conservation. *Journal of Cultural Heritage* 4 (2003) 72-76.
- 169:** S. Siano, R. Salimbeni, R. Pini, A. Giusti, M. Matteini. Laser cleaning methodology for the preservation of the Porta del Paradiso by Lorenzo Ghiberti. *Journal of Cultural Heritage* 4 (2003) 140-146.
- 170:** M. Matteini, C. Lalli, I. Tosini, A. Guisti, S. Siano. Laser and chemical cleaning tests for conservation of the Porta del Paradiso by Lorenzo Ghiberti. *Journal of Cultural Heritage* 4 (2003) 147-151.
- 171:** P. Maravelaki-Kalaitzaki, V. Zafiropulos, P. Pouli, D. Anglos, C. Balas, R. Salimbeni, S. Siano, R. Pini. Short free running Nd:YAG laser to clean different encrustations on Pentelic marble: procedure and evaluation of the effects. *Journal of Cultural Heritage* 4 (2003) 77-82.

- 172:** C. Innocenti, G. Pieri, M. Yanagishita, R. Pini, S. Siano, A. Zannini. Application of laser welding to the restoration of the ostensory of the martyr St. Ignatius from Palermo. *Journal of Culture Heritage* 4 (2003) 362-366.
- 173:** F. Landucci, E. Pecchioni, D. Torre, P. Mazza, R. Pini, R. S Siano, R. Salimbeni, *Journal of Cultural Heritage* 4 (2006) 106-110.
- 174:** M. Abraham, P. Northover, G. Grime. Incorporation of laser ablation into a proton probe system to study of corrosion products, and enhance the probe's analytical capabilities. *Journal of Cultural Heritage* 1 (2000) 317-324.
- 175:** M. Abraham, G. Grime, M. A. Marsh, P. Northover. The study of thick corrosion layer on archaeological metals using controlled laser ablation in conjunction with an external beam microprobe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 181 (2001) 688-692.
- 176:** J. Barrio, A. Climent, O. Enguita, A. I. Pardo, M. Arroyo, A. Migliori, M. Ferretti. Aplicación de la técnica de haces de iones (IBA) en la investigación para la conservación de los dorados medievales islámicos de Qalat Rabah (Calatrava la Vieja, Ciudad Real). En *II congreso del GEIIC*, Barcelona, España, Grupo español del IIC (eds), mnac, Barcelona, España, 2005, pp. 21-32.
- 177:** M. D. Ynsa, A. Climent-Fort, C. Escudero, M. Barrera. Application of ion beam analytical (IBA) techniques for the assessment of laser cleaning on gilded copper (XIVth century cross). En *LACONA VII*, Madrid, España, 2007, M. Castillejo, P. Moreno, M. Guija, R. Radvan, J. Ruiz (Eds), Tylor & Francis Group, Londres, Inglaterra, 2008, pp. 297-302.

- 178:** K. Dickmann, J. Hildenhagen, J. Studer. Laser removal of corroded layers from archaeological ironwork. En *Lacona IV*, Paris, Francia, 2001, V. Vergés-Belmin, Icomos, París, Francia, 2001, pp. 71-74.
- 179:** K. Dickmann, J. Hildenhagen, J. Studer, E. Mush. Archeological ironwork: removal corrosion layers by Nd:YAG laser. En *LACONA V*, Osnabruek, Alemania, 2003, K. Dieckman, Berlín, Alemania, 2005, pp. 34-39.
- 180:** Y. Koh, I. Sárady. Cleaning of corroded iron artefacts using pulsed TEA CO₂ and Nd:YAG-laser. *Journal of Cultural Heritage* 4 (2003) 129-133.
- 181:** Y. Koh. *Laser cleaning as a conservation technique for corroded metal artefacts*. Doctoral Thesis, Lulea University of Technology, Lulea Sweden, 2006.
- 182:** J. Barrio, M. Arroyo, J. Chamón, A. I. Pardo, A. Criado. Laser cleaning of archaeological objects. En *Heritage, Weathering and Conservation*, Vol II, Madrid, España, 2005, Gómez-Heras, Vázquez-Calvo (eds), Taylor & Francis, Londres, Inglaterra, 2006, pp. 699-706.
- 183:** J. Barrio, A. I. Pardo, M. Arroyo, J. Chamón. Estudio de los análisis de deterioro y propuesta de conservación/restauración de objetos de hierro recuperados del fondo del mar. En *Avances de arqueometría 2005: actas del VI Congreso Ibérico de Arqueometría*, Girona, España, 2005, J. Molera, J. Farjas, P. Roura, T. Pradell (eds), Universitat de Girona, Barcelona, España, 2006, pp. 123-130.

184: J. Chamón, J. Barrio, M. Arroyo, A. I. Pardo, E. Catalán. Nd:YAG laser cleaning of heavily corroded archaeological iron objects and evaluation of its effects. En *LACONA VII*, Madrid, España, 2007, M. Castillejo, P. Moreno, M. Guija, R. Radvan, J. Ruiz (Eds), Tylor & Francis Group, Londres, Inglaterra, 2008, pp. 297-302.

185: L. López-Polín, J. Chamón, J. Barrio, A. Ollé. Laser to remove remains of carbonated matrices from pleistocene fossils. En *LACONA VII*, Madrid, España, 2007, M. Castillejo, P. Moreno, M. Guija, R. Radvan, J. Ruiz (Eds), Tylor & Francis Group, Londres, Inglaterra, 2008, pp. 477-481.

186: J. M. Lee, J. E. Yu, J. E. Y. Koh. Experimental study on the effect of wavelength in the laser cleaning of silver threads. *Journal of Cultural Heritage* 4 (2003) 157-161.

187: E. Drakaki, A. G. Karydas, B. Klinkenberg, M. Kokkoris, A. Serafetinides, E. Stavrou, R. Vlastou, C. Zarkadas. Laser cleaning on Roman coins. *Applied physics A* 79 (2004) 1111-1115.

188: M. Davis Laser cleaning the Abergavenny Hoard: Silver Coins from the Time of William the Conqueror. En *LACONA VII*, Madrid, España, 2007, M. Castillejo, P. Moreno, M. Guija, R. Radvan, J. Ruiz (Eds), Tylor & Francis Group, Londres, Inglaterra, 2008, pp. 45-51.

189: C. Korenberg, A. Baldwin. Laser cleaning tests on archaeological copper alloys using an Nd:YAG laser. *Laser Chemistry* 1 (2006) 1-7.

190: L. Hribar, J. Dresar, N. Zbona, 2007 Laser cleaning of corroded silver coins. En *LACONA VII*, Madrid, España, 2007, M. Castillejo, P. Moreno, M. Guija, R. Radvan, J. Ruiz (Eds), Tylor & Francis Group, Londres, Inglaterra, 2008, pp.189-194.

191: A. A. Serafetinides, E. Drakaki, C. Vlachou-Mogire, I. Zergioti, N. Boukos. Experimental study on the use of laser cleaning of silver plating layers in roman coins. En *LACONA VII*, Madrid, España, 2007, M. Castillejo, P. Moreno, M. Guija, R. Radvan, J. Ruiz (Eds), Tylor & Francis Group, Londres, Inglaterra, 2008, pp. 297-302.

192: D. Misra, R. Salambeni, R. 2007 Laser cleaning of ancient indian coin. En *LACONA VII*, Madrid, España, 2007, M. Castillejo, P. Moreno, M. Guija, R. Radvan, J. Ruiz (Eds), Tylor & Francis Group, Londres, Inglaterra, 2008, pp. 302-306.

193: C. Korenberg, A. Baldwin, P. Pouli 2007 Investigating the laser cleaning of archaeological copper-alloys using different laser systems. En *LACONA VII*, Madrid, España, 2007, M. Castillejo, P. Moreno, M. Guija, R. Radvan, J. Ruiz (Eds), Tylor & Francis Group, Londres, Inglaterra, 2008, pp. 221-226.

194: S. Acquaviva, E. D'Anna, M. L. Giorgi. 2007 Morphological and colorimetric changes induced by UV laser radiation on metal leaves. En *LACONA VII*, Madrid, España, 2007, M. Castillejo, P. Moreno, M. Guija, R. Radvan, J. Ruiz (Eds), Tylor & Francis Group, Londres, Inglaterra, 2008, pp. 317-322.

- 195:** C. A. Cottam, G. Wiedemann, G. Haber, W. Conrad, A. Gervais, A. Laser cleaning of metals in infrared wavelengths. En *LACONA I*, Atenas, Grecia, 1995, Mayer & Comp, Viena, Austria, 1997, pp. 95-98.
- 196:** A. Taylor. En *LACONA III*, Florencia, Italia, 1999, R. Salambeni, G. Bonsati (eds), Florencia, Italia, 2000, pp. 46-52.
- 197:** M, Lage, J. M. Mota. *La limpieza con láser de láminas de grabado calcográfico*. Ed Rascar, Madrid, España, 2003, pp. 13-27.
- 198:** C. Fenic, R. Dabu, A. Stratan, C. Blanu, C. Ungureanu, C. Luculescu. Preliminary studies of materials surface cleaning with a multi-pulse passively Q-switched Nd :YAG laser. *Optics and Laser Technology* 36 (2004) 125-130.
- 199:** T. Burmester, M. Meier, H. Haferkamp, S. Barcikowski, J. Bunte, A. Ostendorf. Femtosecond laser cleaning of metallic cultural heritage and antique works. En *LACONA V*, Osnabruek, Alemania, 2003, K. Dieckman, Berlín, Alemania, 2005, pp. 61-69.
- 200:** C. Fotakis, W. Kautek, M. Castillejo. *Laser in the preservation of cultural heritage*. Ed. Hindawi publishing Corporation New York, E.E.U.U., 2006, pp.12-82.
- 201:** C. Fotakis, D. Anglos, V. Zafiropulos, S. Georgiou, V. Tornai. *Lasers in the preservation of cultural heritage: Principles and applications*. R. G. W. Brown and E. R. Pike (eds), Taylor and Francis, New York, E.E.U.U., 2006, pp. 6-31.

- 202:** P. Pouli, C. Korenberg, A. M. Baldwin. 2007 Investigating and optimising the laser cleaning of corroded iron. En *LACONA VII*, Madrid, España, 2007, M. Castillejo, P. Moreno, M. Guija, R. Radvan, J. Ruiz (Eds), Tylor & Francis Group, Londres, Inglaterra, 2008, pp. 291-296.
- 203:** J. F. Asmus. Light for art conservations. *Interdisciplinary science reviews* 12 (1987) 171-178.
- 204:** M. H. Hong, M. L. Koh, S. Zhu, Y. F. Lu, T. C. Chong. Steam-assisted laser ablation and its signal diagnostics. *Applied Surface Science* 197 (2002) 911-914.
- 205:** M. Sorescu, S. A. Schafer. Formation of magnetite particles by pulsed laser processing of $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$. *Metallic Glass Scripta Materialia* 36 (1997) 1255-1260.
- 206:** N. N. Nedialkov, S. E. Immamova, P. A. Atanasov, P. Berger, F. Dausinger. Mechanism of ultrashort laser ablation of metals: molecular dynamics simulation. *Applied Surface Science* 247 (2005) 243-248.
- 207:** R. Brockmann, K. Dickmann, P. Geshev, K. J. Matthes. Calculation of temperature field in a thin moving sheet heated with laser beam. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 46 (2003) 717-723.
- 208:** J. Hildenhagen, K. Dickmann. Nd:YAG laser with wavelengths from IR to UV (w, 2w, 4w) and corresponding applications in conservation of various artworks. *Journal of Cultural Heritage* 4 (2003) 174-178.

- 209:** J. M. Fishburn, M. J. Withford, D. W. Coutts, J. A. Piper. Study of the fluence dependent interplay between laser induced materials removal mechanisms in metals: Vaporization, melt displacement and melt ejection. *Applied Surface Science* 252 (2006) 5182-5188.
- 210:** V. B. Bregar, J. Mozina. Shock-wave generation during dry laser cleaning of particles. *Applied Physics A* 77 (2003) 633-639.
- 211:** W. J. Chitty, P. Dillmann, V. L'Hostis, C. Lombard. Long-term corrosion resistance of metallic reinforcements in concrete - a study of corrosion mechanisms based on archaeological artefacts. *Corrosion Science* 47 (2005) 1555-1581.
- 212:** K. Haussoni, M. Capitelli, F. Esposito, A. Gicquel. State to state dissociation constants and non-equilibrium vibrational distribution under microwave hydrogen plasmas. *Chemical Physics Letters* 340 (2001) 322-327.
- 213:** K. Hassouni, A. Gicquel, M. Capitelli. The role of dissociative attachment from Rydberg states in enhancing H⁻ concentration in moderate- and low-pressure H₂ plasma sources. *Chemical Physics Letters* 290 (1998) 502-508.
- 214:** A. Ceballos, E. García, A. Rodríguez, A. Laganá. A quasiclassical trajectory study of the H₂ + H reaction. *Chemical physics letters* 305 (1999) 276-284.
- 215:** C. H. Yi, C. J. Jeong, Y. H. Lee, Y. W. Ko, G. Y. Yeom. Oxide surface cleaning by an atmospheric pressure plasma. *Surface and Coatings Technology* 177 (2004) 711-715.

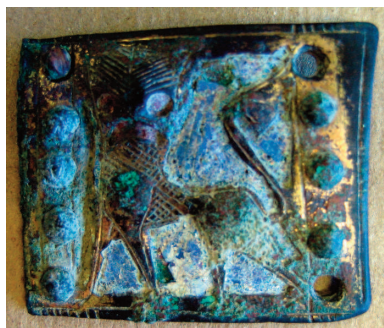
- 216:** M. El Shaer, M. Wittmann. Effect of hydrogen plasma on chloride content in corroded copper samples. En *Metal 98*, Draguignan, Francia, 1998, James & James (eds), Royaume-UNI, Paris, Francia, 1998, pp. 206-208.
- 217:** M. El Shaer, M. Mobasher, M. Wuttmann. Conservation of corroded Copper artefacts by hydrogen plasma discharge. En *Strategies for Saving our Cultural Heritage*. Atenas, Grecia, 2007, V. Agryropoulos, A. Hein, M. Andel-Harith (eds), TEI, Atenas, Grecia, 2008, pp. 181-191.
- 218:** M. J. Drews, P. de Viviés, N. G. González, P. Mardikian. A study of the analysis and removal of chloride in iron samples from the “Hunley”. En *Metal 04*, Canberra, Australia, 2004, J. Ashton, D. Halam (eds), National museum of Australia, Canberra, Australia, 2004, pp. 247-260.
- 219:** Schimdt-Ott. Plasma reduction: Its potential for use in the conservation metals” En *Metal 04*, Canberra, Australia, 2004, J. Ashton, D. Halam (eds), National museum of Australia, Canberra, Australia, 2004, pp. 235-247.
- 220:** A. Havlinova, D. Perlik, P. Sankot. Integration of hydrogen plasma into the traditional conservation process of metal. En *Metal 98*, Draguignan, Francia, 1998, W. Moury, L. Robbiola (eds), ICCOM-CC, Draguignan, Francia 1998, pp. 209-214.
- 221:** S. Borrós, Ll. Picazo, M. Pellicer, M. Alonso, J. Esteve. Application of cold plasma for the restoration of calcographic plates. En *Metal 98*, Draguignan, Francia, 1998, W. Moury, L. Robbiola (eds), ICCOM-CC, Draguignan, Francia 1998, pp. 202-204.

222: S. Grassini, E. Angelini, R. d'Agostino, F. Palumbo, G. M. Ingo. Advanced plasma treatment for cleaning and protecting precious metal artefacts. En *Strategies for Saving our Cultural Heritage*. Atenas, Grecia, 2007, V. Agryropoulos, A. Hein, M. Andel-Harith (eds), TEI, Atenas, Grecia, 2008, pp. 9-13.



ANEXO

Dorado estudiados. El código CV es perteneciente a Calatrava la Vieja.



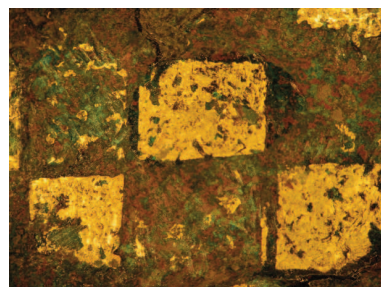
CV-03-26-1-1346



Detalle CV-03-26-1-1346



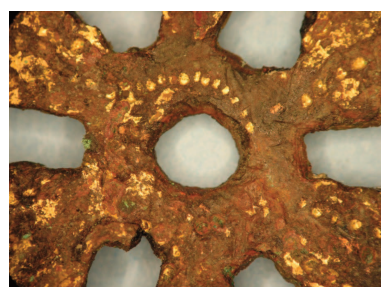
CV-97-15-186-394



Detalle CV-97-15-186-394



CV-07-26-561-45



Detalle CV-07-26-561-45



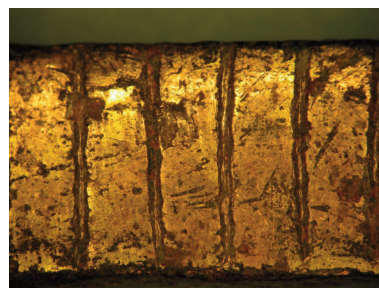
CV-05-33-10-46



Detalle CV-05-33-46



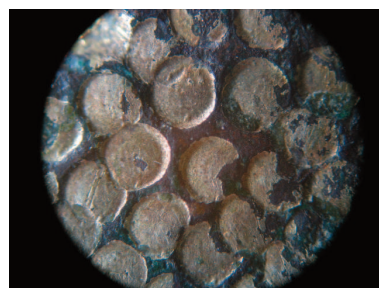
CV-06-29-279-178



Detalle CV-06-29-279-178



CV-04-12-53



Detalle CV-04-12-53



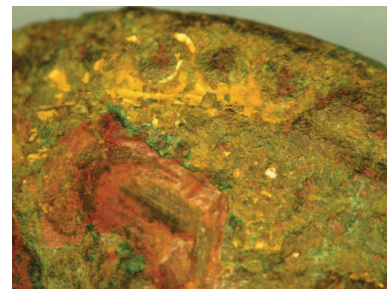
CV_05_33_4_325



Detalle CV_05_33_4_325



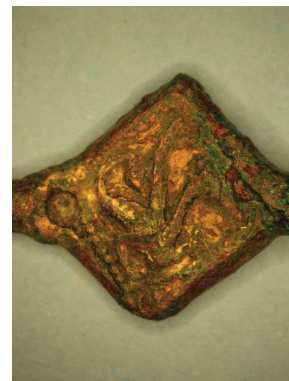
CV-97-9-1-47



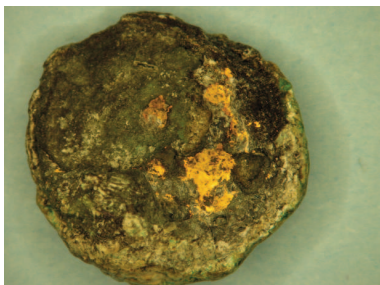
Detalle CV-97-9-1-47



CV_05_15_554_3



Detalle CV_05_15_554_3



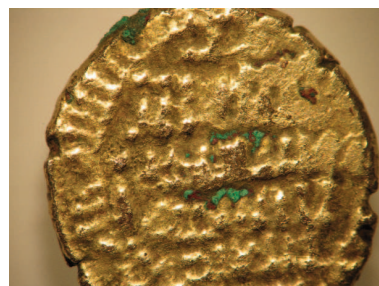
CV_97_15_220_46



CV_07_26_263



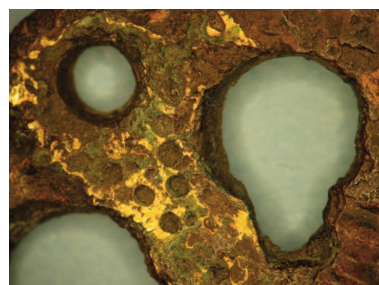
CV_98_15_2



Moneda falsa de época.
Abderramán



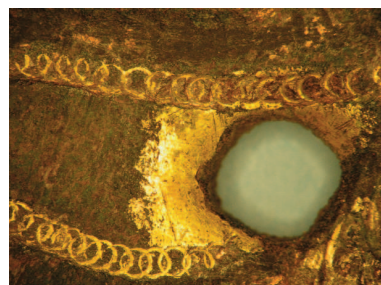
CV_97-23-98-1



Detalle CV_97-23-98-1



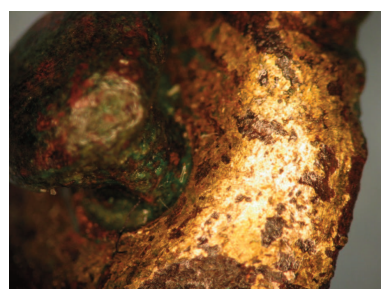
CV_07_24_73_03



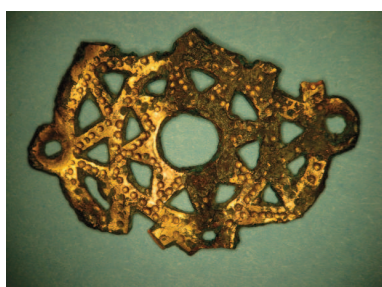
Detalle CV_07_24_73_03



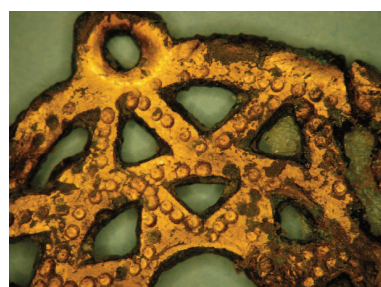
CV_02_26_154_4



Detalle CV_02_26_154_4



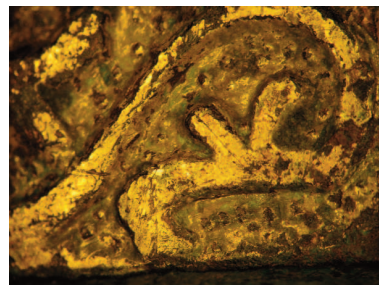
CV_01_26_110_69



Detalle CV_01_26_110_69



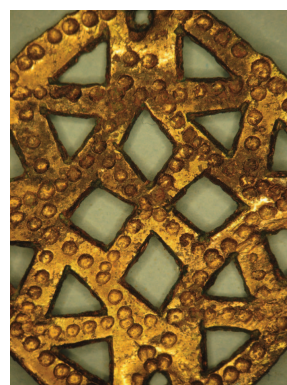
CV_03_26_21_09



Detalle CV_03_26_21_09



CV_07_24_95_98



Detalle CV_07_24_95_98



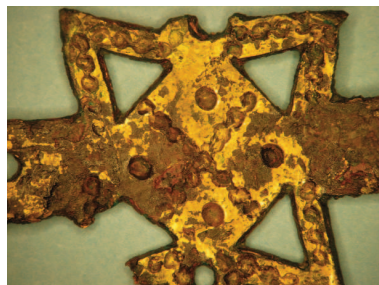
CV_05_33_8_376



Detalle CV_05_33_8_376



CV_05_33_4_324



Detalle CV_05_33_4_324



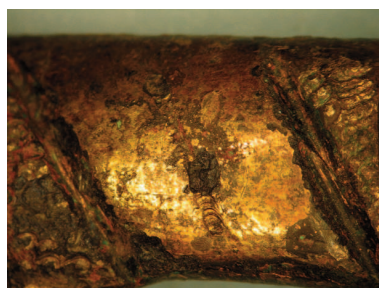
Casarrubios



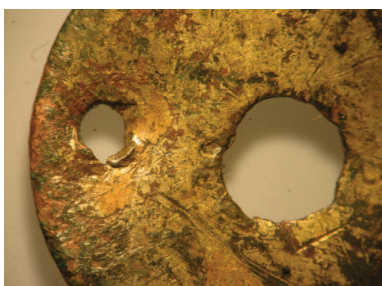
Detalle Casarrubios



CV_06_29_450



Detalle CV_06_29_450



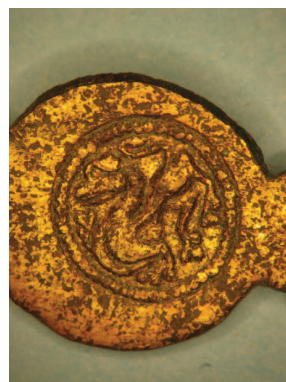
CC-05, Castillo de Cornatel.



CV_03_26_208



CV_01_26_110_68



Detalle CV_01_26_110_68